

23091



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift
⑩ DE 199 22 057 A 1

⑤① Int. Cl.⁷:
C 22 C 29/02

②① Aktenzeichen: 199 22 057.3
②② Anmeldetag: 14. 5. 1999
②③ Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 22 057 A 1

<p>⑦① Anmelder: Widia GmbH, 45145 Essen, DE</p> <p>⑦④ Vertreter: Vomberg, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 42653 Solingen</p>	<p>⑦② Erfinder: Lengauer, Walter, Prof. Dr., Loebendorf, AT; Garcia, Jose, Dr., Wien, AT; Korb, Georg, Dr., Baden, AT; Dreyer, Klaus, Dr., 45138 Essen, DE; Daub, Hans Werber, Dipl.-Ing., 51061 Köln, DE; Kassel, Dieter, Dipl.-Min., 58456 Witten, DE</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Hartmetall- oder Cermet-Körper und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIa-Gruppe des Periodensystems und einer Bindemetallphase auf Fe, Co und/oder Ni, deren Anteil 3 bis 25 Masse-% beträgt.
Insbesondere zur Verbesserung der Haftung von aufgetragenen Oberflächenschichten wird vorgeschlagen, daß aus der Hartmetall- oder Cermet-Körperoberfläche um 2 bis 20 µm WC-Kristallite herausragen.

DE 199 22 057 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxycarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIA-Gruppe des Periodensystemes und einer Bindemetallphase auf Fe, Co und/oder Ni, deren Anteil 3 bis 25 Massen-% beträgt.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hartmetall- oder Cermet-Körpers durch Mischen, Mahlen, Granulieren und Pressen einer entsprechenden Bestandteile enthaltenden Ausgangsmischung und anschließendem Sintern.

In der EP 0 344 421 A1 wird ein Cermet vorgeschlagen, das entweder eine mittlere Korngröße der Hartstoffphase in der Oberflächenschicht gegenüber einem Kern mit einer Eindringtiefe von 0,05 mm haben soll, die zwischen dem 0,8- bis 1,2-fachen der mittleren Korngröße der Hartstoffphase im Cermetkern liegt oder in derselben Eindringtiefe eine Binderphase betrifft, die 0,7- bis 1,2mal dem mittleren Bindergehalt des Cermetkernes entspricht oder bei dem die Härte in der vorgenannten Eindringtiefe zwischen dem 0,95- und 1,1-fachen der mittleren Härte des Cermetkernes liegt. Zur Herstellung dieses Cermets wird die Ausgangsmischung nach dem Mahlen, Mischen und Vorpressen gesintert, wobei in einer ersten Stufe bis 1300°C oder darunter unter Vakuum oder einer Inertgasatmosphäre gesintert wird, während in einer zweiten Stufe oberhalb 1300°C bei einem Stickstoffdruck von 0,1 bis 20 Torr (13,3 Pa bis $2,66 \times 10^3$ Pa) gesintert wird, und wobei der Stickstoffdruck mit steigender Temperatur ebenfalls steigen soll.

Die EP 0 368 336 B1 beschreibt ein Cermet-Substrat mit einer harten Oberflächenschicht, in der die Region mit der maximalen Härte in einer Tiefe zwischen 5 µm und 50 µm von der Substratoberfläche vorliegt, und die Substratoberfläche eine Härte von 20 bis 90% der maximalen Härte hat. Zur Herstellung dieses Cermets wird die vorgepreßte Mischung einer anfänglichen Temperaturerhöhung auf 1100°C im Vakuum, einer anschließenden Temperaturerhöhung von 1100°C auf einen Temperaturbereich zwischen 1400°C und 1500°C in einer Stickstoffatmosphäre, und einem anschließenden Sintern im Vakuum unterzogen.

Die EP 0 374 358 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Cermets mit 7 bis 20 Gew.-% Binderphase und einer Hartphase aus Titancarbid, Titanitrid und/oder Titancarbonitrid mit 35 bis 59 Gew.-% Ti, 9 bis 29 Gew.-% W, 0,4 bis 3,5 Gew.-% Mo, 4 bis 24 Gew.-% mindestens eines Metalles aus Ta, Nb, V und Zr, 5,5 bis 9,5 Gew.-% N₂ und 4,5 bis 12 Gew.-% C. Die formulierte, gemischte, getrocknete und vorgepreßte Masse wird derart gesintert, daß die Temperatur auf 1350°C im Vakuum erhöht wird, wobei die Stickstoffatmosphäre zu 1 Torr (133 Pa) bei 1350°C eingestellt wird, der Stickstoffpartialdruck zusammen mit der Temperaturerhöhung von 1350°C bis zur Sintertemperatur allmählich erhöht wird, wobei die Stickstoffatmosphäre zu 5 Torr (665 Pa) bei Sintertemperatur eingestellt wird.

Die EP 0 492 059 A2 beschreibt einen Cermetkörper, dessen Härte in einer Eindringtiefe von nicht weniger als 1 mm höher ist als im Cermet-Inneren, wobei der Bindergehalt in einer Schichtdicke von 0,5 bis 3 µm gegenüber dem Kernsubstrat minimiert sein kann. Das Cermet soll eine Hartstoffbeschichtung in einer Dicke von 0,5 bis 20 µm aus Carbiden, Nitriden, Oxiden und Boriden des Titans und Al₂O₃ aufweisen. Zur Herstellung dieses Körpers wird ein Grünling unter Vakuum zunächst auf eine Temperatur zwischen 1100°C und 1400°C erwärmt, anschließend Stickstoffgas eingelassen bis zu einem Druck, bei dem der Parti-

alstickstoffdruck zwischen 5 und 10 Torr (665 und 1330 Pa) liegt, so daß die Substratoberfläche entstickt wird. Die Sinterung und die abschließende Abkühlung werden unter einer nicht oxidierenden Atmosphäre, wie dem Vakuum oder einer Inertgasatmosphäre, durchgeführt. Abschließend wird der Körper mittels CVD oder PVD beschichtet.

Zur Herstellung eines hochzähen Cermets schlägt die EP 0 499 223 vor, die relative Konzentration des Binders in einer 10 µm dicken oberflächennahen Schicht auf 5 bis 50% des durchschnittlichen mittleren Gehaltes an Binder im Cermetkern und in der darunterliegenden Schicht von 10 µm bis 100 µm Eindringtiefe den Bindergehalt auf 70 bis 100% relativ zum Cermetkern einzustellen. Bei dem hierzu angewendeten Verfahren wird die Sinterung unter Stickstoffgas mit einem konstanten Druck von 5 bis 30 Torr (665 bis $3,99 \times 10^3$ Pa) und die Abkühlung unter Vakuum mit einer Kühlrate von 10 bis 20°C/min durchgeführt.

Die EP 0 519 895 A1 offenbart ein Cermet mit einer dreischichtigen Randzone, bei der die erste Schicht bis zu einer Tiefe von 50 µm TiN reicht, die nächste Schicht von 50 bis 150 µm Eindringtiefe mit einer Binderanreicherung und die nächste Schicht von 150 µm bis 400 µm mit einer Binderverarmung relativ zum Cermetkerninneren ausgebildet ist. Der Sinterkörper wird hierzu in einer Atmosphäre aus N₂ und/oder NH₃ ggf. in Kombination mit CH₄, CO, CO₂ bei 1100°C bis 1350°C 1 bis 25 Stunden bei Atmosphärendruck oder einem Druck oberhalb 1,1 bar ($1,1 \times 10^5$ Pa) behandelt.

Die nach dem Stand der Technik bekannten Cermets besitzen an der Oberfläche entweder unterschiedliche Bindergehalte, was durch fleckiges Aussehen erkennbar ist, oder neigen zu Anhaftungen des Binders mit der Sinterunterlage, was wegen der damit verbundenen Reaktion zu Änderungen der Zusammensetzung in der Kontaktzone führt. Ein weiterer Nachteil der bisher nach dem Stand der Technik bekannten Cermets ist die bei erhöhten Bindemetallgehalten in der Oberfläche schlechte Haftung von dort aufgetragenen Verschleißschuttschichten. Sofern Nickelanteile in der Oberfläche erhöht auftreten, ist erst gar keine CVD-Beschichtung möglich. Zur Beeinflussung der oberflächennahen Zone wird daher in der DE 44 23 451 A1 ein Cermet vorgeschlagen, das einen Hartstoffanteil von 95 bis 75 Massen-% und 5 bis 25 Massen-% Co und/oder Ni-Binder besitzt, wobei die Hartstoffphase aus Carbonitriden mit kubischer B1-Kristallstruktur besteht und 30 bis 60 Massen-% Ti, 5 bis 25 Massen-% W, 5 bis 15 Massen-% Ta, wovon bis zu 70 Massen-% durch Nb ersetzt sein können, 0 bis 12 Massen-% Mo, 0 bis 5 Massen-% V, 0 bis 2 Massen-% Cr, 0 bis 1 Massen-% Hf und/oder Zr enthält. Der (C+N)-Gehalt in der Carbonitridphase soll >80 Mol-% betragen, wobei der Stickstoffanteil N/(C+N) zwischen 0,15 und 0,7 liegt. In einer 0,01 bis 3 µm bestimmten Oberflächenschichttiefe ist der Gehalt der Binderphase in bezug auf die darunterliegenden Cermetkernbereiche kleiner als 30 Massen-%. In dieser Zone ist der Titan-Gehalt 1,1- bis 1,3mal so groß wie in darunterliegenden Cermetkernbereichen, wohingegen die Summe der Gehalte an Wolfram, Tantal sowie etwaige Anteile von Molybdän, Niob, Vanadium und/oder Chrom in nur 0,7- bis 1-facher Menge relativ zu den darunterliegenden Cermetkernbereichen vorliegen. In einer alternativen Ausführungsform dieses Cermets ist in derselben Oberflächenrandzone der relative Gehalt an Binderphase 90 Massen-%, der relative Ti-Gehalt 100% bis 120% und die Summe der Gehalte an Wolfram, Tantal sowie ggf. Molybdän, Niob, Vanadium, Chrom zwischen 80 Massen-% und 110 Massen-%, jeweils relativ zum Cermet-Kerninneren.

Diese Randstruktur nach der vorerwähnten Schrift wird durch ein Verfahren zur Cermetherstellung erzeugt, nach dem der durch Mischen, Mahlen, Granulieren und Pressen

hergestellte Grünling zunächst bis zum Schmelzpunkt der Binderphase unter Vakuum mit einem Druck unter 10^{-1} mbar (10 Pa) aufgeheizt wird. Beim weiteren Aufheizen von der Schmelztemperatur der Binderphase bis zur Sintertemperatur, die 0,2 bis 2 Stunden gehalten wird, und einem anschließenden Abkühlen auf 1200°C ist in der Ofenatmosphäre ein Gasgemisch aus N_2 und Co mit einem $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{CO})$ -Verhältnis zwischen 0,1 und 0,9 unter einem um einen mittleren Druck von 10% bis 80% eines Mittelwertes alternierend in einer Periodendauer zwischen 40 und 240 sec schwankt. Der mittlere Druck sowie das vorgenannte Verhältnis werden in Abhängigkeit vom Bindergehalt gewählt.

Die EP 0 687 744 A2 beschreibt ebenfalls eine Stickstoff enthaltende Sinterhartmetalllegierung mit wenigstens 75 Gew.-% und maximal 95 Gew.-% Hartphasenanteil, der Titan, ein Element der Gruppe VIa des Periodensystemes und WC, Rest Binderphase aus Nickel und Cobalt enthält. Die Legierung weist 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% Titan in Form von TiC und 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines Metalles in Form eines Metallcarbides auf. Die Sinterhartmetalllegierung soll eine weiche, äußerste Oberflächenschicht besitzen, die aus einer Binderphase und WC besteht. Unter dieser äußersten Schicht liegt eine 3 μm bis 30 μm dicke Schicht, die im wesentlichen aus WC mit geringen Bindermetallanteilen bestehen soll.

Eine Sinterhartmetalllegierung der eingangs genannten Zusammensetzung beschreibt ebenfalls die EP 0 822 265 A2. Der hieraus hergestellte Sinterkörper soll einen Randbereich aufweisen, der sich in drei Schichten aufteilt, wovon die äußerste Schicht einen WC-Gehalt zwischen 0 und 30 Vol.-%, Rest Binderphase, die mittlere Schicht 50 Vol.-% bis 100 Vol.-% WC, Rest Binderphase, und eine dritte unterste Schicht einen WC-Volumenanteil zwischen 0 und 30 Vol.-%, Rest Binder aufweist.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen für eine CVD- oder PVD-Beschichtung geeigneten Hartmetall- oder Cermet-Körper zu schaffen, dessen Oberfläche eine verbesserte Haftung für die aus der Gasphase ausgeschiedenen Schichten aus kovalenten Hartstoffen wie z. B. Diamant, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitrid, Fullerenen sowie metallischen Hartstoffen (Carbiden, Nitriden, Carbonitriden oder Oxicarbonitriden der Elemente der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes) sowie sonstige Schichten, die zumindest eines der Elemente B, C, N oder O enthalten, gewährleistet.

Diese Aufgabe wird durch einen Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1 gelöst, der erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß aus der Körperoberfläche um 2 bis 20 μm , vorzugsweise 5 bis 10 μm WC-Kristallite herausragen. Durch diese Kristalle wird eine grobkörnige Oberflächenmorphologie erzeugt, welche die Haftung von aufgetragenen Oberflächenschichten durch Verzahnung der Kristallite mit den abgeschiedenen Phasen schafft. Diese WC-Kristallite sind in die oberflächennahe Randzone derart fest eingebunden, daß sie auch bei probeweise durchgeführten Schleifarbeiten nicht ausbrechen. Die geschaffene Oberflächenrauigkeit liefert somit eine ideale "Verankerung" für das Auftragen von Oberflächenbeschichtungen.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

So liegt der WC-Anteil an der gesamten Hartstoffphase des Hartmetall- oder Cermetkörpers bei mindestens 50 Massen-% und maximal 96 Massen-%. Vorzugsweise sind die WC-Kristallite an der Körperrandzone bzw. -oberfläche mit bis zu 50 Vol.-% einer kubischen Phase eines weiteren Hartstoffes anderer Zusammensetzung, kubischem WC und Bindermetallteilen verbunden. Diese kubische Phase kann im

wesentlichen aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden und/oder Oxicarbonitriden mindestens eines der IVa-, Va- und/oder VIa-Elemente (ausgenommen W) des periodischen Systems bestehen. Die kubische Phase kann ein- oder mehrphasig ausgebildet sein, insbesondere beispielsweise aus $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ und $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ bestehen. Ebenso können in das Gefüge des Hartmetall- oder Cermet-Körpers, insbesondere in der körperoberflächennahen Randzone auch Metalle der IVa-, Va- und/oder VIa-Gruppe des Periodensystemes, vorzugsweise W, Ta, Nb, Mo und Cr, eingebunden sein. Die kubischen Phasen in der Randzone können jeweils eine homogene Struktur oder eine lokale Kern-Randstruktur aufweisen, wie sie grundsätzlich bei Cermets bekannt ist.

Die vorliegende Erfindung umfaßt insbesondere Cermet-Körper, deren Phasen mit kubischer Kristallstruktur 30 bis 60 Massen-% Titan, 5 bis 15 Massen-% Tantal und/oder Niob, 0 bis 12 Massen-% Molybdän, 0 bis 5 Massen-% Vanadium, 0 bis 2 Massen-% Chrom, 0 bis 1 Massen-% Hafnium und/oder Zirkonium enthalten, wobei in der Binderphase bis zu 2% Aluminium und/oder metallisches Wolfram, Titan, Molybdän, Vanadium und/oder Chrom gelöst sind.

Die oberflächennahen Randzonen können im wesentlichen homogen aufgebaut sein oder einen Gradienten in der Zusammensetzung aufweisen bzw. oberflächennahe Randzonen unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche anschließenden und bis zu einer Tiefe zwischen 2 μm und 3 μm reichenden ersten Schicht eine im wesentlichen binderphasenfreie Carbonitridphase befindet, die an eine darunterliegende mittlere Schicht mit einer Dicke von 5 μm bis 150 μm aus einer im wesentlichen reinen WC-Co-Zusammensetzung angrenzt und woran sich eine dritte unterste Schicht mit einer Dicke von mindestens 10 μm und maximal 650 μm anschließt; die Anteile der Binderphase und der IVa- und/oder Va-Elemente auf den im Körperinneren vorliegenden, im wesentlichen konstanten Wert ansteigen und der Wolframanteil auf den im Körperinneren im wesentlichen konstanten Wert abfällt. Die unterschiedlichen Schichten des vorbeschriebenen Sinterkörpers gehen kontinuierlich ineinander über, wobei vorzugsweise als Metall der Carbonitridphase Titan verwendet wird. Der Gehalt an Titan und/oder einem weiteren Element der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes, Wolfram ausgenommen, ist in der äußeren Schicht maximal, fällt dann beim Übergang in die mittlere Schicht steil auf einen minimalen Wert ab und steigt beim Übergang zu der dritten untersten Schicht bis zu einer Eindringtiefe von ca. 800 μm von der Oberfläche aus gemessen allmählich auf einen mittleren, dem Anteil an der Gesamtzusammensetzung entsprechenden Wert im Körperinneren wieder an, der jedoch unterhalb des Titan- oder sonstigen Metallanteiles in der äußeren Schicht liegt. In entsprechender Weise ist der Stickstoffgehalt in der mittleren Schicht minimal und steigt beim Übergang in die äußerste Schicht auf Anteile an, die über dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt der Legierung liegen, die im Kerninneren vorhanden sind. Hierzu entgegengesetzt steigen beim Übergang von der äußersten Schicht zur mittleren Schicht die Gehalte an Wolfram und Cobalt deutlich an. Die Hartstoffphase WC kann ggf. erst beim Sintern aus $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ oder $(\text{Ti},\text{W})(\text{C},\text{N})$ gebildet werden. Vorzugsweise beträgt der Binderphasengehalt in der mittleren Schicht maximal das 0,9fache des Binderphasengehaltes im Körperinneren, während der Wolframanteil in dieser mittleren Schicht mindestens das 1,1fache des im Körperinneren liegenden Wolframanteiles beträgt.

Alternativ hierzu sind auch solche Randzonenbereiche möglich, bei denen die einzelnen Schichten nicht scharf voneinander getrennt sind, sondern sich die jeweiligen Me-

tall- und Nichtmetallanteile der Legierung graduell über weite Übergangsbereiche ändern. Der nach Anspruch 9 gekennzeichnete Körper erfüllt in drei den Randbereich bildenden Schichten folgende Bedingungen:

In einer äußeren, sich an die Körperoberfläche oder an eine Randzone mit einer Eindringtiefe von 1 bis maximal 3 μm anschließenden und bis in eine Tiefe zwischen 10 μm bis 200 μm reichenden Schicht beträgt der Wolfram- und der Binderphasenanteil maximal das 0,8fache des sich aus der Gesamtzusammensetzung ergebenden Anteiles. In dieser Schicht steigt der Wolfram- und der Binderphasenanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich an, wohingegen der Stickstoffanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich abfällt. In einer darunterliegenden mittleren Schicht einer Dicke zwischen 20 μm und 400 μm durchlaufen mit fortschreitender Eindringtiefe die Wolfram- und die Binderphasenanteile ein Maximum und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes ein Minimum. In einer dritten, untersten Schicht, die bis zu einer von der Körperoberfläche gemessenen Eindringtiefe von maximal 1 mm reicht, fallen die Wolfram- und Binderphasenanteile auf im wesentlichen konstante Werte im Körperinneren ab, die dem Anteil an der Gesamtzusammensetzung entsprechen, und die Gehalte an Elementen der IVa- und Va-Gruppe des Periodensystemes, insbesondere des Titans steigen auf im wesentlichen konstante Werte an. Der Stickstoffgehalt bleibt beim Übergang von der mittleren Schicht zur untersten Schicht bis ins Körperinnere im wesentlichen konstant.

Die Legierungen der erfindungsgemäßen Körper können bis zu 2 Massen-% an Chrom und/oder Molybdän sowie in der Hartstoffphase TiCN in einer Menge zwischen 3 bis 40 Massen-% TiCN oder bis zu 40 Massen-% TiC und/oder TiN enthalten.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Hartmetall- oder Cermet-Körper mit mindestens einer Hartstoffschicht und/oder einer keramischen Schicht (Al_2O_3) oder Diamant, kubischem Bornitrid oder ähnlichen Schichten überzogen.

Zur Herstellung des vorbeschriebenen Hartmetall- oder Cermet-Körpers wird nach Anspruch 11 oder 12 gearbeitet, wobei die dargelegten Verfahrenstechniken zwischen Ausgangsmischungen unterscheiden, in denen bereits Stickstoff enthalten ist und solchen, die frei von Stickstoff sind.

Bei stickstofffreien Mischungen aus Hartstoffen und Bindemetallen werden diese zu einem Grünling vorgepreßt und zunächst in einer Vakuum- bis etwa 1200°C und anschließend in einer Inertgasatmosphäre auf eine zwischen 1200°C und der Sintertemperatur liegende Temperatur aufgeheizt, wonach spätestens bei Erreichen der Sintertemperatur zumindest zeitweise eine stickstoff- und ggf. kohlenstoffhaltige Atmosphäre mit einem Druck zwischen 10^3 und 10^7 Pa, vorzugsweise zwischen 5×10^3 Pa und 5×10^4 Pa, eingestellt wird. Soweit nicht bereits die Sintertemperatur erreicht ist, wird weiterhin auf diese Temperatur aufgeheizt und diese über eine Haltezeit von mindestens 20 Minuten aufrechterhalten oder in dieser Zeit von mindestens 20 Minuten nur eine geringe Abkühlung von maximal 2°C/min durchgeführt. Bei der abschließenden Abkühlung des Sinterkörpers bleibt die eingestellte Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff-enhaltende Gasatmosphäre so lange erhalten, bis mindestens 1000°C erreicht sind.

Enthält die Ausgangsmischung Stickstoffanteile von mindestens 0,2 Massen-% bezogen auf die Hartstoffgesamtmasse, kann das stickstoffhaltige Gas auch später, spätestens jedoch bei Erreichen der Sintertemperatur und entsprechend dem Stickstoffgehalt in der Ausgangsmischung auch zu einem geringeren Partialdruckanteil in die Ofenatmosphäre eingebracht werden. In jedem Falle muß über die Verfah-

rensführung und/oder die Ausgangsmischung sichergestellt sein, daß genügend hohe Kohlenstoff-Anteile und Wolfram-Anteile zur Bildung der WC-Kristallite an der Oberfläche vorhanden sind. Ggf. ist die Sinter-Haltezeit entsprechend zu verlängern.

Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 13 ff. beschrieben.

So ist es in einer Variation des Verfahrens auch möglich, die Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff enthaltende Atmosphäre durch Einleitung von Präkursoren, d. h. stickstoff- und ggf. kohlenstoffhaltige Gase oder ggf. auch durch Kohlenstoff enthaltende Tiegelmaterialein dadurch einzustellen, daß sich unter der herrschenden Temperatur und dem Druck Stickstoff und Kohlenstoff in situ bildet.

Mit der Zeitspanne und mit der Gaszusammensetzung, bei der sich der Sinterkörper bei über eutektischen Temperaturen befindet, kann die Größe und Häufigkeit der WC-Kristallite beeinflusst werden. Hierbei führen längere Behandlungszeiten und ein höherer Anteil an Kohlenstoff zu größeren und/oder häufiger auftretenden WC-Kristalliten.

In einer Ausführungsvariante der Erfindung wird der Sinterkörper bis auf 1200°C während der Aufheizphase erwärmt und diese Temperatur eine Zeitdauer von mindestens 20 Minuten, vorzugsweise mehr als einer Stunde gehalten, bevor mit der weiteren Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt auch eine Verfahrensführung, bei der zunächst in der Aufwärmphase bis etwa 1200°C der Körper einem Vakuum ausgesetzt wird, das dann durch eine Inertgasatmosphäre (z. B. Edelgasatmosphäre) ersetzt wird.

Der Inertgasdruck von 10^3 bis 10^4 Pa bleibt bis zum Erreichen der Sintertemperatur erhalten, wonach eine Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff enthaltende Atmosphäre bei höherem Druck von mehr als 10^4 Pa oberhalb von 1450°C, vorzugsweise nahe 1500°C eingestellt wird.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann der Sinterkörper aus einem Hartmetall oder einem Cermet nach einem mindestens 0,5-stündigen Halten der Sintertemperatur einer "Pendelglühung" unterzogen werden, d. h. einer Temperaturführung, bei der mindestens einmal, vorzugsweise mehrfach, der eutektische Schmelzpunkt oszillierend unter- und überschritten wird, wobei die Temperatur um mindestens 20°C, vorzugsweise mindestens 50°C, jeweils den eutektischen Punkt überschreitet und unterschreitet. Vorzugsweise liegen die Aufheiz- und Abkühlraten sowie die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur den eutektischen Schmelzpunkt unter- und überschreitet bei maximal 10°C/min. Bevorzugt werden jedoch Abkühl- und/oder Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 2°C/min und 5°C/min.

In einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung kann das nach Erreichen der Sintertemperatur eingestellte Atmosphärenmengengemisch aus N_2 und CO mit einem Verhältnis $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{CO})$ zwischen 0,1 und 0,9 gewählt werden.

Schließlich ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, nach Erreichen der Sintertemperatur um ein im Mittelwert schwankende Drücke der Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff-enhaltenden Atmosphäre einzustellen, wobei die Drücke um 10 bis 80% von einem Mittelwert abweichen, der in Abhängigkeit vom Bindergehalt gewählt wird. Eine entsprechende Verfahrensführung wird beispielsweise in der DE 44 23 451 A1 erläutert, auf die verwiesen wird.

Nach einer Weiterbildung der Erfindung kann die Oberfläche des fertig gesinterten Körpers mittels Gasen oder Flüssigkeiten einer Ätzbehandlung unterzogen werden, wodurch die WC-Kristallite deutlicher durch Reliefbildung hervortreten. Insbesondere kann diese Maßnahme zur Entfernung von Bindemetallanteilen an der Substratkörperober-

fläche dienen, die bei einer Diamantbeschichtung unerwünscht sind.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren weiter erläutert. Es zeigen

Fig. 1 ein Temperatur-Zeit-Diagramm,

Fig. 2, 3 Gefügeausbildungen an einer Sinterkörper-Randzone mit unterschiedlichen WC-Kristalliten,

Fig. 4 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des gesinterten Körpers nach Fig. 2,

Fig. 5 ein Diffraktogramm der Sinterkörperoberfläche eines Ausführungsbeispiels,

Fig. 6, 7 Abbildungen von Randzonen-Gefügen unterschiedlicher Sinterkörper,

Fig. 8 ein Temperatur-Zeit-Diagramm in einer weiteren Ausführungsvariante,

Fig. 9 eine Abbildung eines weiteren Randzonengefüges eines Sinterkörpers,

Fig. 10, 11 Temperatur-Zeit-Diagramme mit weiteren Beispielen zur Prozeßtemperaturführung.

Ein WC-TiC-TiN-TaC-NbC-Co-Grünling einer Zusammensetzung mit 1,3 Massen-% TiC ist der Fig. 1 entnehmbaren Temperaturführung unterzogen worden. Zunächst wurde der Grünling ca. 3 Stunden in einer Vakuumatmosphäre auf eine Temperatur von 1200°C aufgeheizt, die dann ca. eine halbe Stunde aufrechterhalten wurde. Hiernach ist ein Inertgas unter einem Druck von 5×10^3 Pa eingelassen und die Aufheizung bis zum Erreichen des Sinterpunktes bei 1485°C fortgesetzt worden. Mit Erreichen des Sinterpunktes ist die Inertgasatmosphäre durch eine Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 5×10^4 Pa ersetzt worden. Die Sinter Temperatur wurde etwa eine halbe Stunde beibehalten, wonach die Ofenatmosphäre auf 1400°C abgekühlt wurde. Die Temperatur von 1400°C wurde ca. 5 Stunden aufrechterhalten, wonach der Sinterkörper auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist. Nach dem Erreichen der Sinter Temperatur bis zum Erreichen von 1000°C in der Abkühlphase blieb die Stickstoffatmosphäre unter dem genannten Druck aufrechterhalten.

Fig. 2 und 3 zeigen Gefügeausbildungen der derart behandelten Sinterkörper gleich quantitativer Zusammensetzung mit unterschiedlich großer WC-Kristallitbildung an der Oberfläche. Bei dem Sinterkörper nach Fig. 2 lag in der Ausgangsmischung und in der Gasatmosphäre ein höherer Kohlenstoff-Anteil vor, weshalb zum Sinterkörper nach Fig. 4 die WC-Kristallitbildung an der Körperoberfläche verstärkt auftrat. Der Sinterkörper nach Fig. 3 besitzt demgegenüber weniger und kleinere WC-Kristallite als derjenige nach Fig. 2.

Fig. 4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Sinterkörpers nach Fig. 2, die erkennen läßt, daß die WC-Kristallite in die Oberflächenrandzonen fest eingebunden sind, aus der sie um 2 µm bis 20 µm herausragen. Zwischen den WC-Kristalliten liegen je nach Sinterbedingungen, d. h. nach Atmosphäreneinstellung mehr oder weniger große Anteile an kubisch-flächenzentrierter Phase (Ti, Ta, Nb, W)(C,N) sowie Binderphase vor. Bei derselben Sinterkörper-Legierung erkennt man aus dem Diffraktogramm nach Fig. 5 neben WC Anteilen kubisch-flächenzentrierten Phasen (gekennzeichnet durch kfz) mit einem Gitterparameter von 0,4366 nm. Der hiernach abschätzbare Anteil an Tantal und Niob-Carbiden beträgt etwa 20 mol%. Aus der Peakform der Diffraktionslinien kann ein inhomogener und/oder mindestens zweiphasiger Aufbau der kubisch flächenzentrierten Phase abgeleitet werden, ähnlich wie dieser bei Cermets mit einer Kern-Hülle-Struktur bekannt ist.

Fig. 6 zeigt ein Randzonengefüge eines Sinterkörpers einer anderen Mischung, die einen (größeren) Anteil an TiC,

nämlich 6 Massen-%, aufweist. Bei Behandlung dieses Sinterkörpers in der gleichen, vorbeschriebenen Weise bilden sich größere Anteile an kubisch-flächenzentrierter Phase zwischen den aus der Oberfläche herausragenden WC-Kristalliten aus. Die WC-Kristallite sind deutlich größer als bei Sinterkörpern, die nur einen geringeren Carbidgehalt in der Ausgangsmischung aufweisen.

Ein Randzonengefüge einer weiteren Sinterprobe zeigt Fig. 7. Die dort verwendete Ausgangsmischung enthielt einen etwa doppelt so großen Anteil an TiN als die vorbehandelten Sinterkörper. Das Gefüge nach Fig. 7 wurde bei einer Behandlung des Körpers entsprechend Fig. 8 erhalten. Im Unterschied zu der Temperaturführung nach Fig. 1 ist im Anschluß an die Haltezeit auf der Sinter Temperatur der Körper auf 1200°C abgekühlt und hiernach auf 1400°C erneut aufgeheizt worden. Die Temperatur von 1400°C ist etwa 2 1/2 Stunden aufrechterhalten worden, bevor der Körper abgekühlt worden ist.

Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ragen aus der Oberflächenrandzone WC-Kristallite heraus, die in eine Zwischenschicht mit einer Anreicherung an kubisch-flächenzentrierter Phase aus Carbiden, Nitriden und Carbonitriden des Titans, Tantals, Niobs oder Wolframs angrenzt. Diese Schicht muß nicht streng einphasig oder homogen sein, sondern kann aus kohlenstoffreicheren und kohlenstoffärmeren Phasen bestehen. In die Zwischenschicht sind ebenfalls gewisse Anteile an Bindermaterial eingebunden. Im Körperinneren schließt sich an die Randzone der Sinterkern an, der in seiner Zusammensetzung und seinem Schichtaufbau der Gesamtzusammensetzung entspricht. Die geschilderte Randstruktur, die in ihrem Gefüge von darunterliegenden Schichten abweicht, wird insbesondere durch Wärmebehandlungen mit wechselnden Temperaturen, wie sie beispielsweise anhand von Fig. 8 erkennbar sind, ausgebildet. Wird hingegen mit einer konstanten Temperatur nach dem Hochsintern (siehe Fig. 1) gearbeitet, bildet sich eine solche kubisch-flächenzentrierte Phase kaum aus; ebenso sind Übergänge von WC-Co-Gefügebereichen zu (Ti, Ta, Nb, W)(C,N)-reichen Zwischenschichten kontinuierlicher und unschärfer. Es ist auch deutlich erkennbar, daß die bei einem Sinterkörper nach Fig. 7 erkennbaren WC-Kristallite weit weniger aus der Körperoberfläche herausragen und demgemäß mehr in den Oberflächenzonen eingebunden sind als in den übrigen dargestellten Fällen. Allerdings ist auch bei der Gefügestruktur nach Fig. 7 ein zur Oberfläche hin zunehmender WC-Kristallitanteil deutlich zu erkennen.

Variationen der Temperaturführung sind Fig. 10 und 11 zu entnehmen. In dem in Fig. 10 dargestellten Temperaturprofil ist die Aufheizgeschwindigkeit auf Temperaturen bis 1200°C und bis 1485°C (Sinter Temperatur) größer gewählt, nämlich mit 5°C/min im Vergleich zu der geringeren Aufheizgeschwindigkeit bei dem Temperaturprofil nach Fig. 8. Die sich an die Haltezeit auf Sinter Temperatur anschließende Abkühlgeschwindigkeit wurde mit 2°C/min gewählt. Sowohl die Aufheizgeschwindigkeit von 1200°C bis 1400°C als auch die nach einer Haltezeit von ca. 2 1/2 Stunden gewählte Abkühlgeschwindigkeit beträgt 5°C/min. Bei der Verfahrensführung nach Fig. 11 ist im Vergleich zu Fig. 1 ebenfalls eine höhere Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min in den beiden ersten Aufheizphasen anstelle der in Fig. 1 dargestellten deutlich geringeren Aufheizgeschwindigkeit gewählt worden.

Patentansprüche

1. Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbide, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid minde-

stens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIa-Gruppe des Periodensystemes und einer Bindemetallphase aus Fe, Co und/oder Ni, deren Anteil 3 bis 25 Massen-% beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Körperoberfläche um 2 bis 20 µm, vorzugsweise 5 bis 10 µm WC-Kristallite herausragen.

2. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 50 Massen-% und maximal 96 Massen-% beträgt.

3. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die WC-Kristallite an der Körperrandzone mit bis zu 50 Vol.-% einer kubischen Phase eines weiteren Hartstoffes anderer Zusammensetzung, kubischem WC und Bindemetallanteilen einen Verbund bilden.

4. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kubische Phase im wesentlichen aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden und/oder Oxicarbonitriden mindestens eines der IVa-, Va- und/oder VIa-Elemente, des periodischen Systemes, insbesondere des Ti besteht, wobei die kubische Phase ein- oder mehrphasig ausgebildet sein kann.

5. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß in das Gefüge des Hartmetall- oder Cermet-Körpers auch Metalle der IVa-, Va- und/oder VIa-Gruppe des Periodensystemes, vorzugsweise W, Ta, Nb, Mo und Cr eingebunden sind.

6. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phasen mit kubischer Kristallstruktur in der Hartstoffphase 30 bis 60 Massen-% Ti, 5 bis 15 Massen-% Ta und/oder Nb, 0 bis 12 Massen-% Mo, 0 bis 5 Massen-% V, 0 bis 2 Massen-% Cr, 0 bis 1 Massen-% Hf und/oder Zr enthalten und/oder in der Binderphase bis zu 2% Al und/oder metallisches W, Ti, Mo, V und/oder Cr gelöst sind.

7. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kubische Kristallstruktur der Hartstoffphase eine Kern-Rand-Struktur besitzt.

8. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Körperrandbereich aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen besteht, wobei

a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche anschließenden und bis zu einer Tiefe zwischen 2 µm und 30 µm reichenden ersten Schicht eine im wesentlichen binderphasenfreie Carbonitridphase vorliegt, die

b) an eine darunterliegenden mittlere Schicht mit einer Dicke von 5 µm bis 150 µm aus einer im wesentlichen reinen WC-Co-Zusammensetzung angrenzt und daß -

c) in einer dritten untersten Schicht mit einer Dicke von mindestens 10 µm und maximal 650 µm die Anteile der Binderphase und der IVa- und/oder Va-Elemente des Periodensystemes auf den im Körperinneren vorliegenden, im wesentlichen konstanten Wert ansteigen und der Wolframanteil auf den im Körperinneren im wesentlichen konstanten Wert abfällt.

9. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Körperrandbereich aus mehreren Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzungen besteht, wobei

a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche

oder an eine Randzone mit einer Eindringtiefe von 1 µm bis maximal 3 µm anschließenden und bis in eine Tiefe zwischen 10 µm und 200 µm reichenden Schicht in der Hartstoffphase der Wolfram- und der Binderphasenanteil maximal das 0,8fache des sich aus der Gesamtzusammensetzung ergebenden Anteiles beträgt und in dieser Schicht der Wolfram- und der Binderphasenanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich ansteigt und der Stickstoffanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich abfällt,

b) daß in einer darunterliegenden mittleren Schicht einer Dicke zwischen 20 µm und 400 µm die Wolfram- und Binderphasengehalte mit fortschreitender Eindringtiefe ein Maximum und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes ein Minimum durchlaufen und

c) daß in einer dritten untersten Schicht, die bis zu einer von der Körperoberfläche gemessenen Eindringtiefe bis maximal 1 mm reicht, die Wolfram- und Binderphasenanteile auf im wesentlichen konstante Werte im Körperinneren abfallen und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes auf im wesentlichen konstante Werte ansteigen.

10. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Schicht aus einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid des Titans oder Zirkoniums und/oder aus Al_2O_3 und/oder aus Diamant, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitrid (CN_x), Fullerenen oder anderen mindestens eines der Elemente B, C, N und/oder O aufweisenden Verbindungen besteht.

11. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall- oder Cermet-Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine stickstofffreie Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Grünling vorgepreßt und in einer Vakuum- oder Inertgasatmosphäre auf eine zwischen 1200°C und der Sintertemperatur liegende Temperatur aufgeheizt wird, wonach spätestens bei Erreichen der Sintertemperatur zumindest zeitweise eine stickstoff- und ggf. kohlenstoffhaltige Atmosphäre mit einem Druck zwischen 10^3 und 10^7 Pa, vorzugsweise zwischen 5×10^3 Pa und 5×10^5 Pa eingestellt wird, anschließend ggf. auf die Sintertemperatur aufgeheizt und diese über eine Haltezeit von mindestens 20 min aufrechterhalten oder in dieser Zeit von mindestens 20 min nur eine geringe Abkühlung von maximal 2°C/min durchgeführt wird und abschließend abgekühlt wird, wobei die beim Aufheizen oder spätestens ab Erreichen der Sintertemperatur eingestellte Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff-enhaltende Gasatmosphäre aufrechterhalten bleibt, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht sind.

12. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall- oder Cermet-Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine mindestens 0,2 Massen-% Stickstoffenthaltende Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Körper (Grünling) vorgeformt und auf die Sintertemperatur erwärmt wird, wobei die während des Aufheizens eingestellte Inertgas- oder Vakuumatmosphäre ab Erreichen einer Temperatur zwischen 1200°C und der Sintertemperatur zumindest zeitweise durch Einlaß von Stickstoff- und ggf. zusätzlich Kohlenstoff-enhaltenden Gasen unter einem Druck von 10^3 bis 10^7 Pa, vorzugsweise von 10^4 Pa bis 5×10^4 Pa gegen diese Gasdruckatmosphäre

ausgetauscht wird, daß der Körper mindestens 0,5 h, vorzugsweise 1 h, gesintert und anschließend abgekühlt wird, wobei die beim Aufheizen ab 1200°C oder später eingestellte Stickstoff-enhaltende Gasatmosphäre aufrechterhalten bleibt, bis in der Abkühlphase 5 mindestens 1000°C erreicht sind.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff enthaltende Atmosphäre durch Einleitung von Präkursoren, d. h. N- und ggf. C-haltigen Gasen, oder ggf. 10 durch C-enhaltenden Tiegelmaterialein gestellt wird, wobei sich Stickstoff und Kohlenstoff in der Gasatmosphäre in situ bildet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß bis auf 1200°C während der Aufheizphase erwärmt und diese Temperatur eine Zeitdauer von mindestens 20 min. vorzugsweise mehr als 1 h, gehalten wird, bevor mit der Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird. 15

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst in der Aufwärmphase bei etwa 1200°C das bisher bestehende Vakuum durch eine Inertgasatmosphäre, vorzugsweise bei einem Druck von 10^3 Pa bis 104 Pa, und erst bei Erreichen der Sintertemperatur die Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff enthaltende Atmosphäre bei höherem Druck, 25 vorzugsweise 10^4 Pa eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß während oder nachdem der Körper mindestens 0,5 h auf der Sintertemperatur gehalten wird bzw. worden ist, die Temperatur während der Abkühlphase mindestens einmal vorzugsweise mehrfach bei Durchlaufen des eutektischen Schmelzpunktes oszillierend um den eutektischen Schmelzpunkt diesen mindestens 20°C unter- und anschließend 35 mindestens 20°C überschreitet, vorzugsweise jeweils um mindestens 50°C variiert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheiz- und Abkühlrate sowie die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur den eutektischen Schmelzpunkt überschreitet und unterschreitet, bis zu 10°C/min beträgt. 40

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß nach Erreichen der Sintertemperatur und eine Haltezeit von mindestens 30 min 45 die Atmosphäre auf etwa 1200°C abgekühlt und dann mindestens einmal die Atmosphäre auf etwa 1400°C wieder erwärmt, diese Temperatur gehalten und dann erneut abgekühlt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlgeschwindigkeiten und/oder Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 2°C/min und 5°C/min liegen. 50

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das nach Erreichen der Sintertemperatur eingestellte Gasgemisch aus N_2 und CO mit $N_2/(N_2+CO)$ zwischen 0,1 und 0,9 liegt. 55

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß nach Erreichen der Sintertemperatur um ein im Mittelwert schwankende Drücke 60 eingestellt werden, die 10% bis 80% von einem Mittelwert abweichen.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper abschließend mittels Gasen oder Flüssigkeiten eine Oberfläche 65

chen-Ätzbehandlung erfährt.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

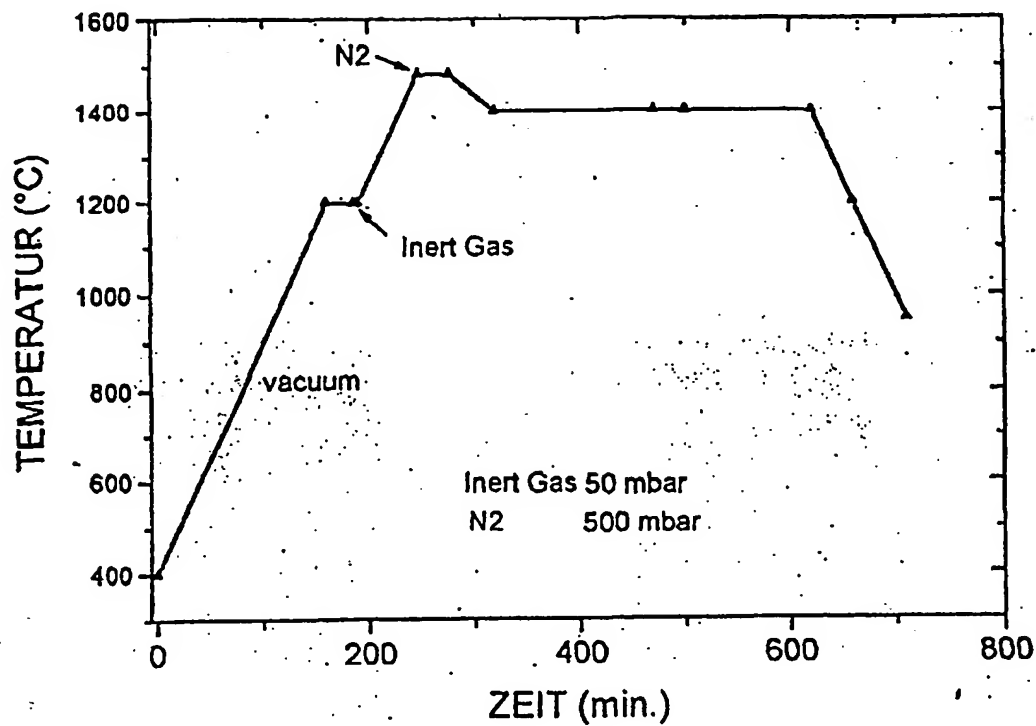


FIG. 1

FIG. 2

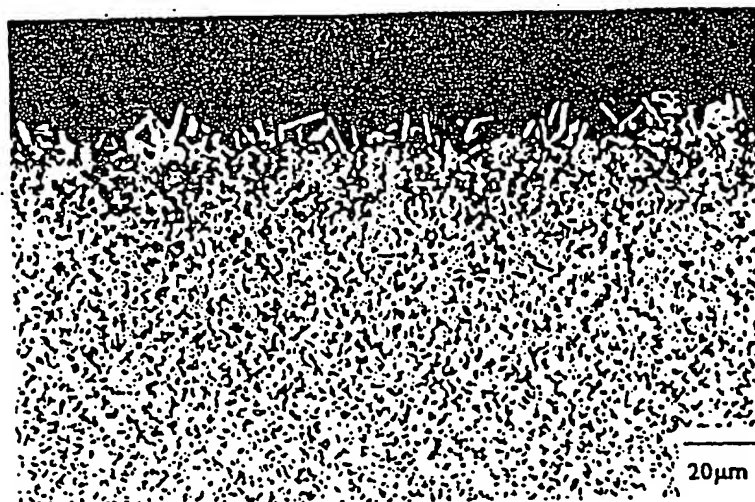


FIG. 3

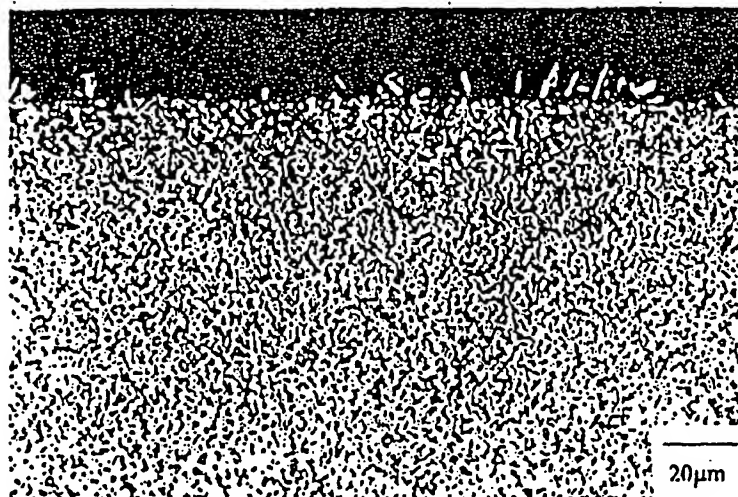


FIG. 4

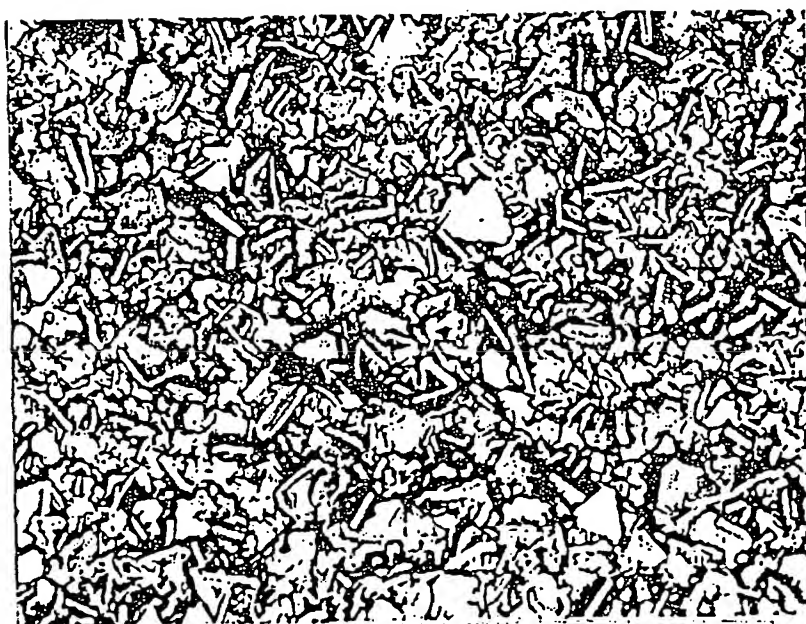
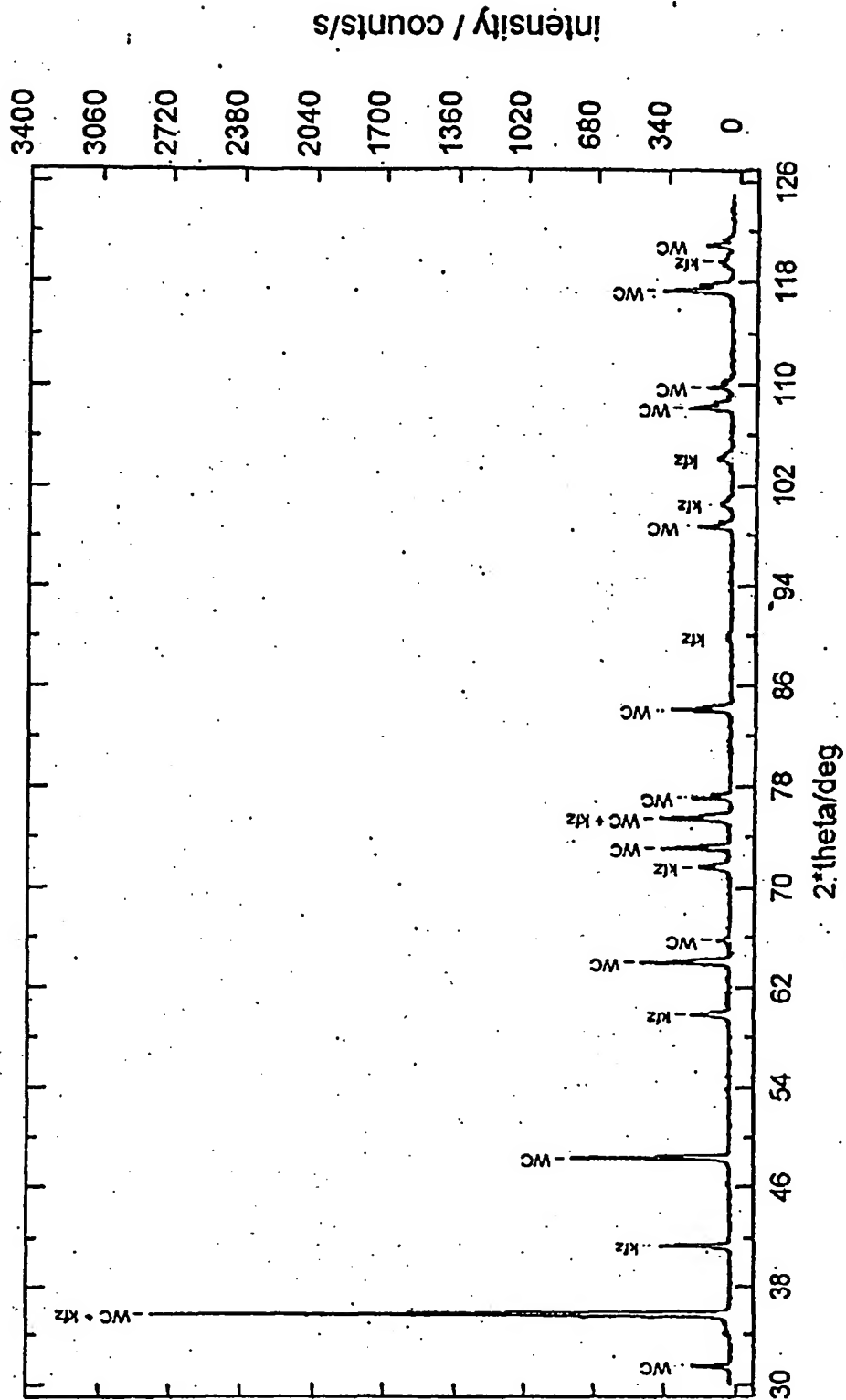


FIG. 5



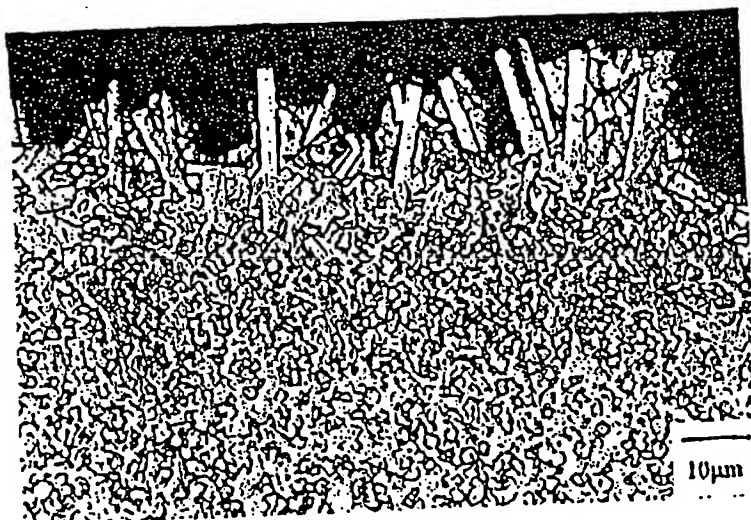


FIG. 6

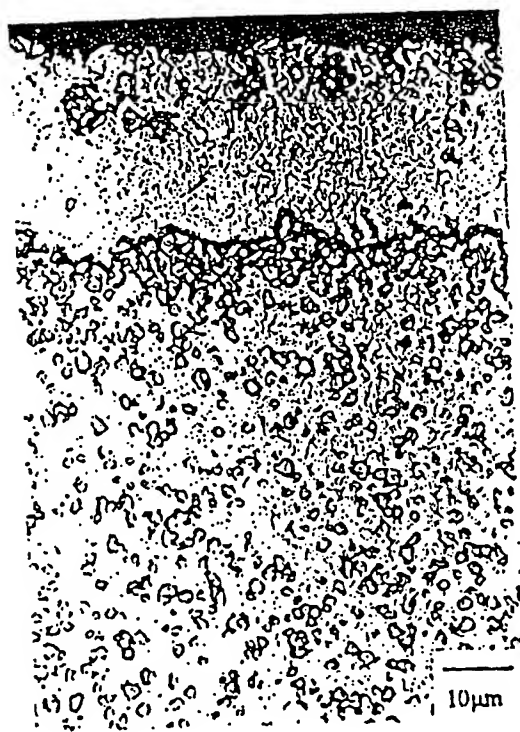


FIG. 7

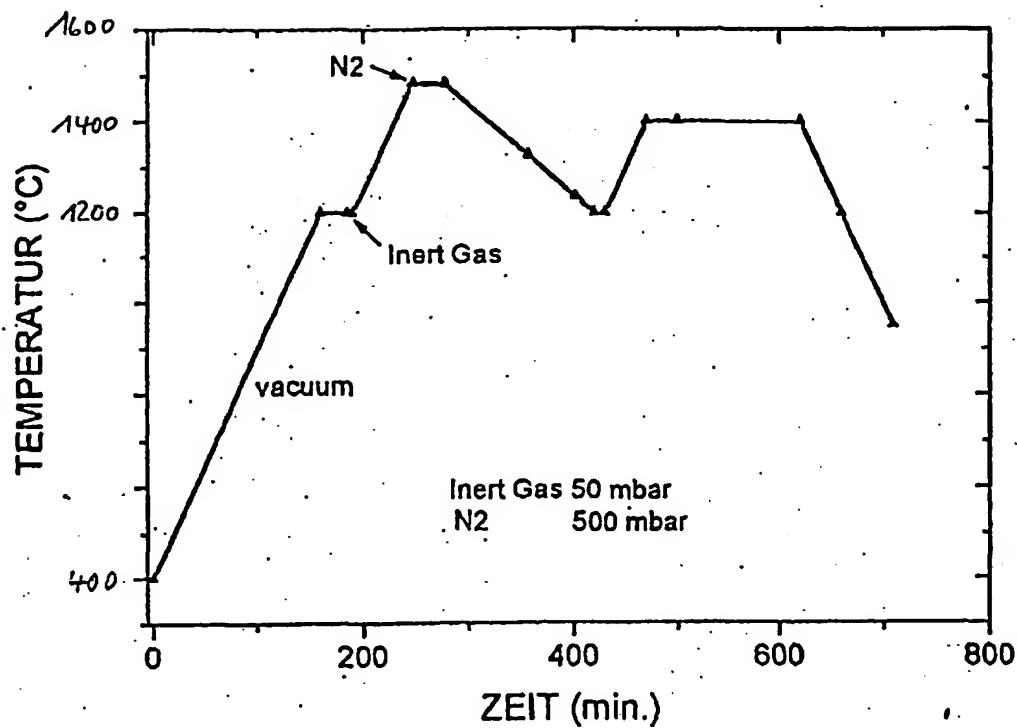


FIG. 8

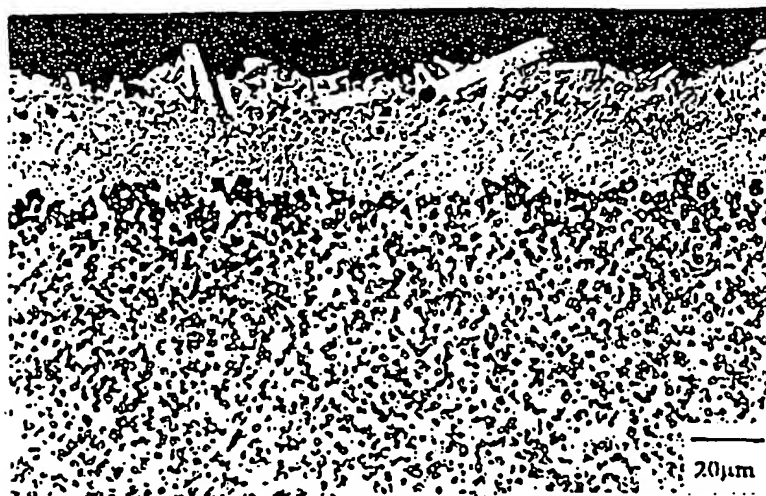


FIG. 9

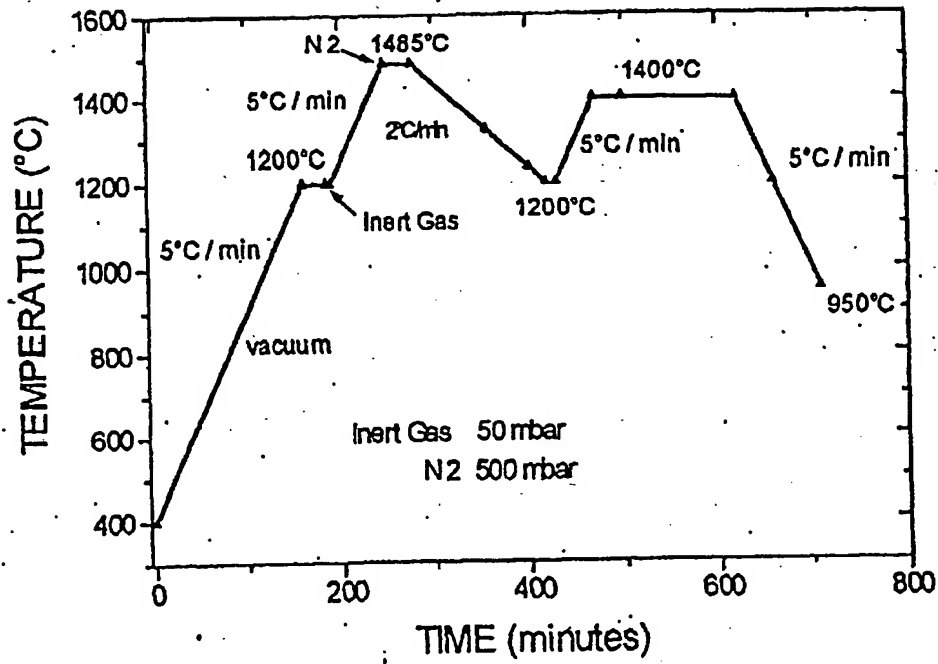


FIG. 10

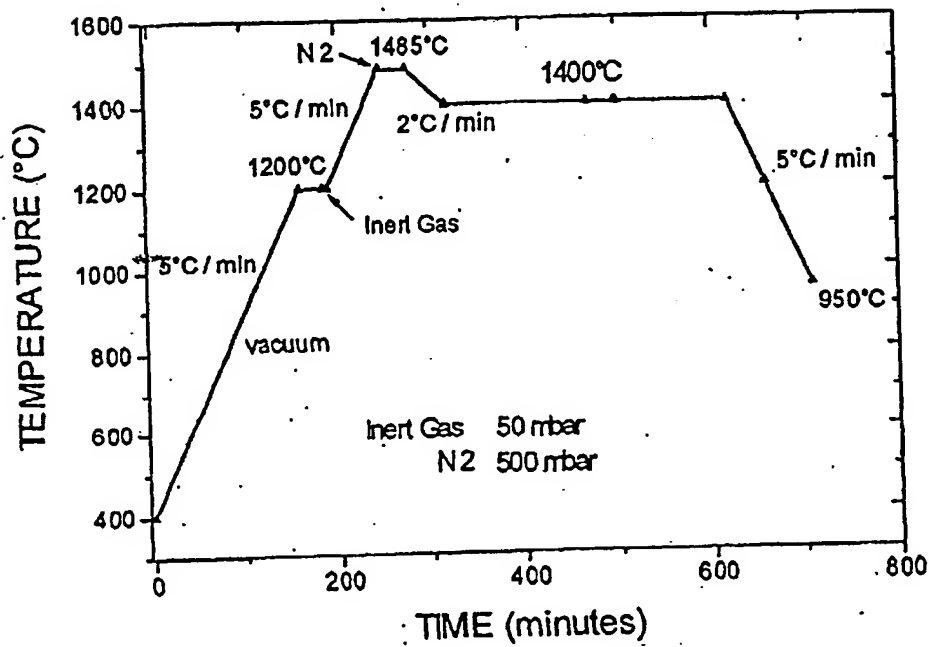


FIG. 11

23091



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 197 09 980 A 1

⑤1 Int. Cl. 6:
C 22 C 29/08
C 22 C 29/10
C 23 C 30/00
C 23 C 16/32
C 23 C 16/36
C 23 C 14/06

②1 Aktenzeichen: 197 09 980.7
②2 Anmeldetag: 11. 3. 97
②3 Offenlegungstag: 2. 10. 97

DE 197 09 980 A 1

③0 Unionspriorität:
616800 15.03.98 US

⑦1 Anmelder:
Kennametal Inc., Latrobe, Pa., US

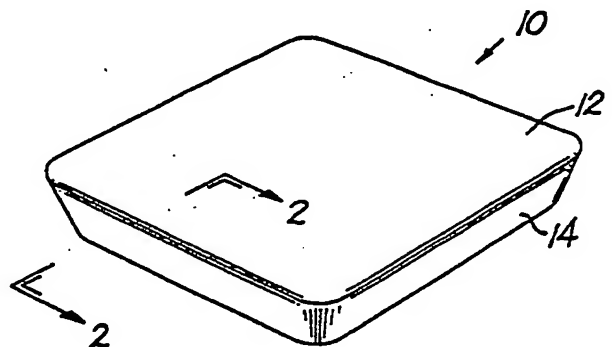
⑦4 Vertreter:
Prinz und Kollegen, 81241 München

⑦2 Erfinder:
Bryant, William A., McKeesport, Pa., US;
Santhanam, Anakkavur T., Monroeville, Pa., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Beschichtetes Schneidwerkzeug mit einer TiC-Außenschicht

⑤7 Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Schneidwerkzeug (10), ein Verfahren zur Herstellung des Schneidwerkzeugs sowie ein Verfahren zum Fräsen von Gußeisen unter Verwendung des Schneidwerkzeugs, wobei das Schneidwerkzeug eine Spanfläche (12) und eine Freifläche (14) sowie eine am Zusammentreffen dieser Flächen gebildete Schneidkante umfaßt. Das Schneidwerkzeug weist außerdem eine Beschichtung und ein Substrat auf. Das Substrat umfaßt ein Wolframcarbidgehärtmetall mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbidge. Die Beschichtung weist ein inneres Beschichtungsschema auf, das wenigstens eine an das Substrat angrenzende Schicht beinhaltet, sowie eine durch chemisches Aufdampfen aufgetragene Titancarbid umfassende Außenschicht.



DE 197 09 980 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Schneidwerkzeug zum Fräsen sowie auf ein Verfahren zur Herstellung des Schneidwerkzeugs und auf ein Fräsverfahren unter Verwendung des Schneidwerkzeugs. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein verbessertes Schneidwerkzeug sowie auf ein Verfahren zur Herstellung des Schneidwerkzeugs und ein Verfahren zum Fräsen von Gußeisenlegierungen unter Verwendung des Schneidwerkzeugs, wobei das Schneidwerkzeug eine durch chemisches Aufdampfen (CVD) auf das Schneidwerkzeug aufgebrachte Außenschicht aus Titancarbid aufweist.

Das Fräsen ist dasjenige der verschiedenen Metallschneidverfahren, bei dem die höchsten Anforderungen an das Schneidwerkzeug gestellt werden. Das Fräsen beinhaltet ein diskontinuierliches Entfernen des Spans bei konstanter Geschwindigkeit. Die Schneidwerkzeugspitze tritt wiederholt in das Werkstück ein, schneidet und verläßt danach das Werkstück, und muß daher sowohl mechanische als auch thermische Wechselbeanspruchungen zusammen mit den damit verbundenen Veränderungen des Spannungsfeldes aushalten.

Das Ausmaß dieser Wechselbeanspruchungen bzw. Schocks ist abhängig von der Schnittlänge und den Intervallen zwischen den Schnitten. Die Eintritts- und Austrittsparameter können ebenfalls das Ausmaß bestimmen, in dem das Schneidwerkzeug einer mechanischen Wechselbeanspruchung ausgesetzt ist. Sogar bei niedrigen Geschwindigkeiten, wie z. B. weniger als 1,78 Oberflächenerimeter pro Sekunde (etwa 350 Oberflächenfuß pro Minute (sfm)), ist die mechanische Wechselbeanspruchung noch bedeutend.

Bei einem Anstieg der Schneidgeschwindigkeit verschlimmert sich die mechanische und insbesondere die thermische Wechselbeanspruchung. Das Hochgeschwindigkeitsfräsen bei Geschwindigkeiten zwischen etwa 3,05 Oberflächenmeter pro Sekunde (etwa 600 Oberflächenfuß pro Minute (sfm)) und etwa 4,06 Oberflächenmeter pro Sekunde (etwa 800 Oberflächenfuß pro Minute (sfm)) verstärkt daher die mechanische und die thermische Wechselbeanspruchung des Schneidwerkzeugs.

Typischerweise tritt die mechanische und die thermische Wechselbeanspruchung nur innerhalb eines kleinen Materialvolumens nahe der Schneidkante des Schneidwerkzeugs auf. Die auf dieses kleine Materialvolumen einwirkenden extremen mechanischen und thermischen Schocks führen zu der Erscheinung der diskontinuierlichen thermomechanischen Belastung. Die diskontinuierliche thermomechanische Belastung erzeugt Risse in dem Substrat und in der Beschichtung.

Wenn die mechanische und die thermische Wechselbeanspruchung getrennt betrachtet werden, ist zu erkennen, daß die diskontinuierliche mechanische Wechselbeanspruchung zu einer Rissbildung (oder Risserzeugung) in dem Substrat führt. Die thermische Wechselbeanspruchung hat die Bildung von Rissen in der Beschichtung zur Folge. Risse im Substrat können zu einem vollständigen Erliegen des Schneidwerkzeugs führen, während Risse in der Beschichtung eine Verkürzung der Standzeit des Schneidwerkzeugs zur Folge haben können. Beim Hochgeschwindigkeitsfräsen ist eine verstärkte Bildung von Rissen im Substrat und in der Beschichtung zu beobachten.

Zusätzlich zu der Einzelwirkung einer thermischen und einer mechanischen Wechselbeanspruchung wirken diese auch zusammen. Dieses Zusammenwirken äußert sich darin, daß durch wiederholte thermische Schocks sich die Risse in der Beschichtung in das Substrat fortpflanzen. Die Verknüpfung der durch mechanische und thermische Schocks erzeugten Risse an oder nahe der Oberfläche des Substrats bildet die Grundlage für eine Verschleißart, die als Mikroausbrechen (micro-chipping) bekannt ist. Die Existenz des Mikroausbrechens verkürzt die Standzeit eines Schneidwerkzeugs.

Es besteht daher Bedarf an der Bereitstellung eines beschichteten Schneidwerkzeugs, das der einem Fräsvorgang und insbesondere einem Hochgeschwindigkeitsfräsvorgang eigenen mechanischen Wechselbeanspruchung besser widersteht als die zur Zeit bekannten Schneidwerkzeuge. Es besteht ferner Bedarf an der Bereitstellung eines beschichteten Schneidwerkzeugs, das der einem Fräsvorgang und insbesondere einem Hochgeschwindigkeitsfräsvorgang eigenen thermischen Wechselbeanspruchung besser widersteht als zur Zeit bekannte Schneidwerkzeuge.

In der Vergangenheit wurden Schneidwerkzeuge mit einem einzigen Überzug aus TiC hergestellt. Diesbezüglich erwähnt der Artikel von Santhanam et al ("Cemented Carbides", Metals Handbook, Band 16, 9. Auflage, Machining, (1989), ASM International, Metals Park, Ohio, Seiten 71—89) auf Seite 80 im allgemeinen die Verwendung eines einzelnen TiC-Überzugs, der mittels eines chemischen Aufdampfverfahrens (CVD) aufgebracht wurde.

Andere Artikel beschreiben die Verwendung eines Titancarbidüberzugs für ein Schneidwerkzeug, jedoch nicht notwendigerweise als Außenschicht. Diese Artikel sagen aber nichts über die Natur des Verfahrens zum Aufbringen des Titancarbidüberzugs aus. Im folgenden wird eine kurze Beschreibung dieser Artikel gegeben.

Der Artikel von Schumacher ("TiC Coated Hardmetals", Technische Mitteilungen, Band 64, Nr. 1/2 (1971)) offenbart ein mit TiC beschichtetes Substrat aus WC mit 9% Co, gibt jedoch keinen Hinweis auf die Natur des Beschichtungsverfahrens. Fig. 4 des Artikels von Schumacher zeigt eine Probe mit einem Substrat aus WC und 6% Co sowie einer feinkörnigen TiC-Beschichtung, die gemäß Schumacher eine gute Verschleißfestigkeit, eine gute Hochtemperaturverschleißfestigkeit, eine verminderte Haftungsneigung und eine höhere chemische Beständigkeit aufweist. Schumacher offenbart, daß die beschichteten Einsätze TT10, TT15 und TT25 eine Verbesserung beim Zerspanen von Eisenmaterialien bringen. Schumacher erwähnt außerdem, daß TiC-beschichtete Einsätze für das Planfräsen von grauem Gußeisen gut geeignet sind.

Der Artikel von Rieter ("Hard Metal Cutting Materials — State of the Art and Prospects", VDI-Z, 122, Nr. 13 (1980), Seiten 155—159) beschreibt die Vorzüge der Verwendung eines feinkörnigen Wolframcarbid-Hartmetallsubstrats mit einem niedrigen Binderanteil. Ein derartiges Material weist eine hohe Härte, eine hohe Druckfestigkeit und eine hohe Verschleißfestigkeit auf. Rieter erwähnt außerdem, daß TiC-beschichtete Substrate vielfach anwendbar sind. Tabelle 4 in dem Artikel von Rieter offenbart die Verwendung eines TiC-Überzugs für

Substrate der ISO-Klassifizierung M15, P25, P40 und K10. Rieter sagt jedoch nichts darüber aus, ob das Beschichtungsverfahren ein CVD- oder ein PVD-Verfahren ist. Die Tabelle 4 des Rieter-Artikels zeigt außerdem Kombinationen von TiC mit TiN und Ti(C, N). Rieter erwähnt, daß das Hauptanwendungsgebiet der beschichteten Schneidwerkzeuge das Drehen von Gußeisen ist.

Es gibt außerdem einige Patente, die die Verwendung einer Titancarbidbeschichtung zusammen mit einem Schneidwerkzeug beschreiben. Das US-Patent Nr. 4 150 195 von Tobiooka et al offenbart diesbezüglich das chemische Aufdampfen einer Einzelschicht aus TiC auf ein WC-Co-Substrat. Beispiel Nr. 1 betrifft z. B. ein P30-Substrat, das eine durch chemisches Aufdampfen auf das Substrat aufgebrachte, 5 µm dicke TiC-Schicht aufweist.

Das U.S.-Patent Nr. 3 640 689 von Glaski et al beschreibt das chemische Aufdampfen einer TiC-Schicht auf eine über dem Substrat liegende Sperr- oder Barrierschicht. In diesem Patent wird darauf hingewiesen, daß das Sperrschichtmaterial aufgrund der Verarbeitungstemperaturen eingeschränkt ist. Glaski et al schlagen Titanitrid zur Verwendung als Sperrschicht vor (siehe Spalte 3, Zeilen 54—71), was in Beispiel 7 (Spalte 8, Zeilen 59—75) gezeigt wird.

Das US-Patent Nr. 4 686 156 von Baldoni, II et al zeigt ein Schneidwerkzeug mit einem WC-Co-Substrat (Binderanteil 5 bis 30%), das eine über einer Grundschrift aus TiN oder TiCN liegende TiC-Außenschicht aufweist, wobei die Grundschrift wiederum über einer TiC-Schicht liegt. Es scheint, daß das TiC mittels eines CVD-Verfahrens aufgebracht wurde. Tabelle 1 des Patents von Baldoni, II et al zeigt ein TiC/TiN/TiC-Schema.

Weitere Patente umfassen das US-Patent Nr. 3 755 866 von Ohlsson mit dem Titel "INSERT FOR CUTTING OR STEEL, CAST IRON OR SIMILAR MATERIAL", das ein Hartmetallsubstrat mit zwei darauf aufgetragenen Schichten zeigt. Die innere Schicht ist aus der aus Titancarbid, Tantalcarbid, Vanadiumcarbid, Zirkoniumcarbid, Hafniumcarbid und Niobcarbid bestehenden Gruppe ausgewählt. Die Außenschicht ist aus Wolframcarbid, Molybdän-carbid und Chromcarbid ausgewählt.

Das US-Patent Nr. 4 268 569 von Hale mit dem Titel "COATING UNDERLAYERS" zeigt eine Vielzahl von unterliegenden Schichten für ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bei dem die Außenschicht entweder Hafniumcarbonitrid und/oder Zirkoniumcarbonitrid ist.

Das US-Patent Nr. 4 497 874 von Hale mit dem Titel "COATED CARBIDE CUTTING TOOL INSERT" zeigt die Abscheidung mehrerer Schichten auf einem Substrat, wobei die Außenschicht entweder Titanitrid oder Aluminiumoxid ist. Das Substrat zeigt eine Binderanreicherung an seiner Oberfläche.

US-Patent Nr. 4 640 869 von Loth mit dem Titel "HARD METAL WATCH CASE WITH RESISTANT COATING" zeigt die Abscheidung einer mehrlagigen Beschichtungsanordnung für ein Uhrgehäuse. Der erste Überzug besteht aus durch ein CVD-Verfahren aufgetragtem Titanitrid. Der zweite Überzug besteht aus Titanitrid, das durch PVD (physikalisches Aufdampfen) aufgebracht wurde.

US-Patent Nr. 4 720 437 von Chudo et al mit dem Titel "SURFACE-COATED CEMENTED CARBIDE ARTICLE OR PART" zeigt die Verwendung einer Innenschicht aus Titancarbid zusammen mit einer Außenschicht aus Titancarbid. Dieses Patent zeigt außerdem die Verwendung einer Zwischenschichtanordnung aus entweder einer einzelnen Schicht aus Titanitrid oder einem Schichtenverbund, in dem eine Titanitridschicht sandwichartig zwischen Titancarbonitridschichten eingelagert ist.

US-Patent Nr. 4 828 612 von Yohe mit dem Titel "SURFACE MODIFIED CEMENTED CARBIDES" zeigt die Abscheidung von Beschichtungen auf einem Substrat mit einer durch die Abreicherung von Aluminiumnitrid hervorgerufenen Binderanreicherung nahe der Oberfläche.

US-Patent Nr. 4 902 395 von Yoshimura zeigt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bei dem das Substrat ein Cermet auf der Grundlage von Titancarbonitrid ist. Die Beispiele zeigen eine Außenschicht aus Titancarbid mit einer Innenschicht aus Titanitrid. Sowohl die Innenschicht als auch die Außenschicht werden durch physikalisches Aufdampfen (Ionenplattieren) aufgebracht.

Die japanische Offenlegungsschrift Kokai-Nr. 54-73 392 mit dem Titel "A COATED TIP FOR MILLING CUTTERS" zeigt die Verwendung eines Überzugs aus den Carbiden oder Carbonitriden von Titan, Hafnium oder Zirkonium in Verbindung mit einem Schneideinsatz zum Fräsen. Beispiel Nr. 1 zeigt die Abscheidung einer 3 Mikrometer dicken Schicht aus Titancarbid auf dem Substrat und einer 1 Mikrometer dicken Schicht aus Titancarbid auf der ersten Titancarbidschicht. Beispiel Nr. 2 zeigt die Abscheidung einer Grundschrift aus Titancarbid, einer Zwischenschicht aus Titancarbonitrid und einer Außenschicht aus Titanitrid. Beispiel Nr. 3 beschreibt eine Reihe von Probestücken mit einer Grundschrift aus Titancarbid, einer Zwischenschicht aus Titancarbonitrid und einer Außenschicht aus Titanitrid. Dieses Patent weist außerdem daraufhin, daß das Substrat vorzugsweise freien Kohlenstoff enthalten soll.

Die japanische Offenlegungsschrift Kokai-Nr. 57-192 260 mit dem Titel "COATED SINTERED HARD ALLOY TOOL" zeigt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bei dem die Innenschicht aus der Gruppe Siliziumnitrid, SiAlON oder Siliziumcarbid ausgewählt ist. Die Außenschicht ist aus Titancarbid, Titancarbonitrid oder Titancarbid ausgewählt.

Das japanische Dokument Nr. Sho 59-18474 mit dem Titel "COATED HARDMETAL CUTTING INSERT" zeigt ein beschichtetes Schneidwerkzeug mit einer einzelnen Schicht aus Titancarbid (Beispiel Nr. 1) oder Titanitrid (Beispiel Nr. 2).

Die japanische Offenlegungsschrift Kokai-Nr. 60-25 605 mit dem Titel "COATED CERMET TIP FOR A CUTTING TOOL" zeigt die Abscheidung eines Beschichtungsschemas auf einem Substrat, das eine weichgemachte Schicht nahe der Oberfläche aufweist.

Die japanische Offenlegungsschrift Kokai-Nr. 62-56564 mit dem Titel "SURFACE COATED HARD ELEMENT WITH GOOD WEAR RESISTANCE" zeigt in ihren Beispielen die Verwendung von (Ti, Zr)C oder (Ti, Zr)CN oder (Ti, Zr)N in dem Beschichtungsschema, das eine oder mehrere Schichten umfaßt. Es scheint, daß diese Beschichtungen durch physikalisches Aufdampfen aufgebracht werden.

Die japanische Patentanmeldung Nr. 3528/88 mit dem Titel "THROWAWAY MILLING TOOL TIP COMPRISING A TUNGSTEN ULTRA-HARD ALLOY WITH SURFACE COATING" zeigt verschiedene Beispiele, in denen Titancarbid eine Innenschicht ist. Die Außenschichten scheinen entweder Titannitrid, Titancarbonitrid, Aluminiumoxid oder Molybdänoxid zu sein.

Das britische Patent Nr. 1 601 224 mit dem Titel "COATED HARD METAL BODY" zeigt die Abscheidung eines Überzugs aus Titannitrid oder Titancarbonitrid auf einer Titancarbidschicht.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines verbesserten Schneidwerkzeugs für das Fräsen von Gußeisenlegierungen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines verbesserten Schneidwerkzeugs zum Fräsen von Gußeisenlegierungen, wobei das Schneidwerkzeug eine verbesserte Beständigkeit gegenüber mechanischen Wechselbeanspruchungen aufweist.

Darüber hinaus besteht eine weitere Aufgabe der Erfindung in der Bereitstellung eines verbesserten Schneidwerkzeugs zum Fräsen von Gußeisenlegierungen, wobei das Schneidwerkzeug eine verbesserte Beständigkeit gegenüber thermischen Wechselbeanspruchungen aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Schneidwerkzeug zum Fräsen von Gußeisen, wobei das Schneidwerkzeug eine Spanfläche, eine Freifläche und eine am Zusammentreffen der Spanfläche und der Freifläche gebildete Schneidkante aufweist. Das Schneidwerkzeug weist einen Überzug und ein Substrat auf. Das Substrat umfaßt ein Hartmetall auf der Grundlage von Wolframcarbid mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid. Der Überzug weist ein inneres Beschichtungsschema auf, das wenigstens eine an das Substrat angrenzende Schicht umfaßt. Der Überzug beinhaltet ferner eine Außenschicht, die eine durch chemisches Aufdampfen aufgebraachte Titancarbidschicht umfaßt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Schneidwerkzeugs, welches die folgenden Schritte umfaßt: Bereitstellen eines Substrats, wobei als Substrat ein Wolframcarbidhartmetall mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid verwendet wird, Aufbringen eines inneren Beschichtungsschemas auf das Substrat und Aufbringen einer Außenschicht aus Titancarbid auf das innere Beschichtungsschema durch chemisches Aufdampfen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Fräsen von Gußeisen, welches die folgenden Schritte umfaßt: Fräsen des Gußeisens bei einer vorbestimmten Geschwindigkeit mit einem Hartmetall-Schneidwerkzeug, welches ein Substrat und eine Beschichtung aufweist. Das Substrat umfaßt ein Wolframcarbidhartmetall mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid. Die Beschichtung umfaßt ein inneres Beschichtungsschema, das wenigstens eine an das Substrat angrenzende Schicht beinhaltet, sowie eine außenliegende Beschichtung, die eine durch chemisches Aufdampfen aufgebraachte Schicht aus Titancarbid umfaßt.

Im folgenden werden die einen Teil dieser Patentanmeldung bildenden Zeichnungen kurz beschrieben. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schneidwerkzeugs;

Fig. 2 eine Schnittansicht eines Teils des Schneidwerkzeugs aus Fig. 1 entlang der Schnittlinie 2-2 zur Veranschaulichung des Beschichtungsschemas, wobei eine einzelne, innere Schicht der Beschichtung und eine einzelne Außenschicht der Beschichtung gezeigt wird; und

Fig. 3 eine Schnittansicht einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung zur Veranschaulichung des Beschichtungsschemas, bei dem eine Innenschicht, eine Zwischenschicht und eine einzelne Außenschicht der Beschichtung vorhanden ist.

In den Fig. 1 und 2 wird eine erste besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schneidwerkzeugs gezeigt, das allgemein mit dem Bezugszeichen 10 bezeichnet wird. Das Schneidwerkzeug 10 weist eine Spanfläche 12 und eine Freifläche 14 auf.

Das Schneidwerkzeug 10 weist außerdem ein Substrat 18 auf. Das Substrat 18 weist eine Spanfläche und eine Freifläche auf. Auf der Spanfläche und der Freifläche (20 und 22) des Schneidwerkzeugs substrats 18 ist direkt eine innere Beschichtung 24 aufgebracht. Die innere Beschichtung 24 kann jede beliebige Schicht aus einer Reihe von verschiedenen Beschichtungen umfassen. Die Dicke der Innenschicht 24 liegt zwischen etwa 2 Mikrometer (μm) und etwa 4 Mikrometer (μm).

Die innere Beschichtung 24 ist beispielsweise eine Titancarbonitridschicht, die mit Hilfe von herkömmlichen chemischen Aufdampfverfahren bei einer Temperatur von zwischen etwa 900°C und etwa 1050°C aufgebracht wurde.

Ein weiteres Beispiel für die innere Beschichtung 24 ist eine durch chemische Aufdampfverfahren aufgebraachte Titancarbonitridschicht, wobei diese Verfahren bei niedrigeren Temperaturen ablaufen als die herkömmlichen CVD-Verfahren. Beispielsweise arbeitet das plasmaunterstützte chemische Aufdampfen (PACVD) bei Temperaturen zwischen etwa 300°C und etwa 800°C. So erörtert etwa der Artikel von Archer, mit dem Titel "The Plasma-Assisted-Chemical Vapour Deposition of TiC , TiN and $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ", Thin Solid Films, Band 80, (1981), Seiten 221—225, die Abscheidung einer Titancarbonitridschicht bei einer Temperatur von 300°C. Das US-Patent Nr. 5 093 151 von van den Berg et al mit dem Titel "PLASMA CVD PROCESS FOR COATING A BASIC TOOL BODY" erörtert das plasmaaktivierte CVD-Verfahren zum Aufbringen einer Titancarbonitridschicht bei Temperaturen im Bereich zwischen etwa 400°C und etwa 800°C. Ein weiteres Beispiel, das chemische

dampfen bei gemäßigter Temperatur (moderate temperature chemical vapor deposition; MTCVD) arbeitet
 Temperaturen zwischen etwa 500°C und etwa 850°C. Hierzu wird in dem US-Patent Nr. 4 028 142 von Bitzer
 et al mit dem Titel "CARBONITRIDING PROCESS USING NITRILES" und in dem US-Patent Nr. 4 196 233
 von Bitzer et al mit dem Titel "PROCESS FOR COATING INORGANIC SUBSTRATES WITH CARBIDES,
 NITRIDES AND/OR CARBONITRIDES" jeweils ein CVD-Verfahren bei einer Temperatur von 500°C be-
 schrieben. Das Verfahren gemäß der US-PS 4 028 142 verwendet bestimmte Nitrile zusammen mit weiteren
 Substanzen zur Herstellung von Diffusionsschichten aus Carbiden, Nitriden und/oder Carbonitriden. Die Tem-
 peratur liegt im Bereich zwischen 500°C und 1800°C und der Druck liegt im Bereich zwischen 700 und 800 mm
 Hg. Die US-PS 4 196 233 beschreibt ein Verfahren, bei dem ebenfalls Nitrile zusammen mit weiteren Substanzen
 zur Herstellung von Überzügen aus Carbiden, Nitriden und/oder Carbonitriden bei einer Temperatur im
 Bereich von 500°C bis 1800°C verwendet werden.

Aufgrund der Durchführung des CVD-Verfahrens in dem niedrigeren Temperaturbereich (z. B. zwischen
 300°C und 800°C) wird die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Eta-Phase im Vergleich zu dem herkömmlichen
 CVD-Verfahren verringert.

Ein weiteres Beispiel für die innere Beschichtung 24 ist eine durch physikalisches Aufdampfen aufgebrachte
 Titanaluminiumnitridschicht. Hierzu beschreibt das US-Patent Nr. 5 272 014 von Leyendecker et al mit dem Titel
 "WEAR-RESISTANT COATING FOR SUBSTRATE AND METHOD FOR APPLYING" das Aufbringen von
 Titanaluminiumnitridschichten mit Hilfe von PVD-Verfahren.

Das Schneidwerkzeug 10 beinhaltet ferner eine durch chemisches Aufdampfen direkt auf die Spanfläche und
 die Freifläche (26 und 28) der inneren Beschichtung 24 aufgebrachte Außenschicht 30. Diese Außenschicht der
 Beschichtung besteht aus Titancarbid. Die Dicke der Außenschicht 30 beträgt etwa 1,5 Mikrometer.

Fig. 3 veranschaulicht die Schnittansicht einer zweiten besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen
 Schneidwerkzeugs, das im allgemeinen mit dem Bezugszeichen 32 bezeichnet ist. Das Schneidwerkzeug 32 weist
 eine Spanfläche 54 und eine Freifläche 56 auf.

Darüber hinaus weist das Schneidwerkzeug 32 ein Substrat 34 auf. Das Substrat 34 weist eine Spanfläche 36
 und eine Freifläche 38 auf. Eine innere Beschichtung 40 ist direkt auf die Spanfläche 36 und die Freifläche 38 des
 Schneidwerkzeugs substrats 34 aufgebracht.

Die innere Beschichtung 40 umfaßt durch physikalisches Aufdampfen aufgebrachtes Titannitrid. Das US-Pa-
 tent Nr. 4 448 802 von Behl et al, mit dem Titel "METHOD AND APPARATUS FOR EVAPORATING
 MATERIAL UNDER VACUUM USING BOTH AN ARC DISCHARGE AND ELECTRON BEAM" be-
 schreibt das Aufbringen einer Titannitridschicht mittels PVD.

Eine Zwischenschicht 46 aus Titancarbonitrid ist direkt auf die Spanfläche 42 und die Freifläche 44 der inneren
 Beschichtung 40 durch physikalisches Aufdampfen aufgebracht. Die Dicke der Innenschicht 40 und der Zwi-
 schenschicht 46 beträgt zusammen etwa 2 Mikrometer bis etwa 4 Mikrometer.

Das Schneidwerkzeug 32 beinhaltet ferner eine durch chemisches Aufdampfen direkt auf die Spanfläche 48
 und die Freifläche 50 der Zwischenschicht 46 aufgebrachte Außenschicht 52. Die Außenschicht besteht aus
 Titancarbid. Die Dicke der Außenschicht 52 beträgt etwa 1,5 Mikrometer.

Die Substrate (18; 34) der beiden besonderen Ausführungsformen der Schneidwerkzeuge 10 bzw. 32 sind
 Wolframcarbid-Hartmetallzusammensetzungen, wobei das Bindermetall Kobalt ist. In der folgenden Tabelle I
 sind spezielle, geeignete Substrate beschrieben.

Tabelle I

Zusammensetzungen (Gew.-%) und Eigenschaften von Wolframcarbid-Hartmetallzusammensetzungen

Zusammensetzg. Nr./ Eigenschaft	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
Ta	0	2,9-3,6	3,2-3,8	1,2-2,5	0-0,1	5,0-6,0	4,2-5,0
Nb	0	0-0,3	1,2-1,8	0,3-0,6	0-0,1	0-0,4	0,6-1,4
Ti	0	0-0,5	1,7-2,3	0-0,4	0-0,1	1,7-2,3	3,2-3,8
Cr	0,3-0,5	0	0	0	0	0	0
Co	5,7-6,3	5,7-6,4	6,2-6,4	11-12	9,4-10,2	5,7-6,3	5,8-6,2
WC	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Härte (Rockwell A)	92,6-93,4	91,6-92,2	90,7-91,5	89,4-90,2	90,5-91,1	91,5-92,1	91,8-92,4
Magnetische Koerzitivkraft (HC) Oersted	250-320	190-250	125-155	145-185	180-220	155-205	155-205
Magnetische Sättigung (Prozent) *	83-95	80-92	88-100	81-91	80-90	88-100	88-100
Korngröße (Mikrometer)	1-5	1-6	1-7	1-6	1-8	1-6	1-6

* Einhundert Prozent (100 %) magnetische Sättigung entspricht 160 Gauss · cm³/g Co oder 202 μT · m³/kg Co.

Zusammensetzung Nr. 7 zeigt ein Substrat mit einer Binderanreicherung (Kobaltanreicherung) nahe der Oberfläche des Substrats. Das US-Reissue-Patent Nr. 34 180 von Nemeth et al mit dem Titel "PREFERENTIAL-
LY BINDER ENRICHED CEMENTED CARBIDE BODIES AND METHOD OF MANUFACTURE" (übertragen auf die Anmelderin der vorliegenden Patentanmeldung) offenbart Verfahren zur Herstellung von Substraten mit einer Binderanreicherung nahe der Oberfläche des Substrats.

Die oben beschriebenen Schneidwerkzeuge weisen überlegene Eigenschaften in bezug auf das Fräsen von Gußeisenlegierungen auf. Die Fähigkeit der Schneidwerkzeuge, den mechanischen und thermischen Belastungen zu widerstehen, macht sie zu idealen Kandidaten für eine derartige Verwendung. Es ist zu erwarten, daß die Zusammensetzung Nr. 5 zusammen mit jedem der erfindungsgemäßen Beschichtungsschemata hervorragende Ergebnisse beim Fräsen von Gußeisen bei niedrigen Schnittgeschwindigkeiten ergibt, wie z. B. bei Schnittgeschwindigkeiten von höchstens etwa 1,78 Oberflächenmeter pro Sekunde (etwa 350 Oberflächenfuß pro Minute). Es ist darüber hinaus zu erwarten, daß die Zusammensetzung Nr. 2 zusammen mit jedem der erfindungsgemäßen Beschichtungsschemata hervorragende Ergebnisse beim Hochgeschwindigkeitsfräsen von Gußeisen mit Geschwindigkeiten von zwischen etwa 3,30 Oberflächenmeter pro Sekunde (etwa 650 Oberflächenfuß pro Minute) und etwa 4,06 Oberflächenmeter pro Sekunde (etwa 800 Oberflächenfuß pro Minute) ergibt.

Alle Patente und andere Dokumente die in dieser Anmeldung genannt sind, werden hiermit durch Inbezugnahme in die Beschreibung aufgenommen.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus einer Betrachtung der Be-

schreibung oder einer Darstellung der darin beschriebenen Erfindung. Die Beschreibung und die Beispiele sollen jedoch lediglich als eine Veranschaulichung der Erfindung angesehen werden, wobei der wahre Umfang und das Wesen der Erfindung in den folgenden Ansprüchen angegeben ist.

Patentansprüche

5

1. Beschichtetes Schneidwerkzeug zum Fräsen von Gußeisen mit einer Spanfläche und einer Freifläche und einer am Zusammentreffen der Spanfläche und der Freifläche gebildeten Schneidkante, wobei das Schneidwerkzeug eine Beschichtung und ein Substrat aufweist, wobei das Substrat ein Wolframcarbid-Hartmetall umfaßt, das eine Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid aufweist, und wobei die Beschichtung ein wenigstens eine an das Substrat angrenzende Schicht aufweisendes inneres Beschichtungsschema umfaßt, und wobei die Beschichtung ferner eine durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbidsschicht umfassende Außenschicht beinhaltet. 10
2. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Aufdampfen bei einer Temperatur zwischen etwa 900°C und etwa 1050°C abläuft.
3. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Aufdampfen bei einer Temperatur von zwischen etwa 300°C und etwa 850°C abläuft.
4. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine einzelne Schicht aus Titancarbonitrid umfaßt, die durch chemisches Aufdampfen bei einer Temperatur von zwischen etwa 900°C und etwa 1050°C aufgebracht ist, und daß die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbidsschicht an die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbonitridsschicht angrenzt. 20
5. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine einzelne Schicht aus Titancarbonitrid umfaßt, die durch chemisches Aufdampfen bei einer Temperatur von zwischen etwa 300°C und etwa 850°C aufgebracht ist, und daß die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbidsschicht an die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbonitridsschicht angrenzt. 25
6. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Beschichtungsschema unter einem Druck von zwischen etwa 700 mm Hg und etwa 800 mm Hg aufgebracht ist. 30
7. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine durch physikalisches Aufdampfen (PVD) direkt auf das Substrat aufgebrachte Titannitridsschicht und eine durch PVD auf die durch PVD aufgebrachte Titannitridsschicht aufgebrachte Titan-Carbonitridsschicht umfaßt, und daß die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbidsschicht an die durch PVD aufgebrachte Titancarbonitridsschicht angrenzt. 35
8. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine durch PVD aufgebrachte Titanaluminiumnitridsschicht umfaßt, und daß die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbidsschicht an die durch PVD aufgebrachte Titanaluminiumnitridsschicht angrenzt. 40
9. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine Dicke von zwischen etwa 2 Mikrometer und etwa 4 Mikrometer aufweist.
10. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Außenschicht aus Titancarbid etwa 1,5 Mikrometer dick ist. 45
11. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Härte von zwischen etwa 89 und etwa 94 Rockwell A, eine magnetische Koerzitivkraft von zwischen etwa 125 und etwa 320 Oersted und einen Wert der magnetischen Sättigung von zwischen etwa 80 Prozent und etwa 100 Prozent aufweist.
12. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung höchstens 0,1 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 0,1 Gewichtsprozent Niob, höchstens 0,1 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 0,3 und etwa 0,5 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5,7 und 6,3 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt, und daß das Wolframcarbid eine mittlere Korngröße von 1 bis 5 Mikrometer aufweist. 50
13. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung zwischen etwa 2,9 und etwa 3,6 Gewichtsprozent Tantal, höchstens etwa 0,3 Gewichtsprozent Niob, höchstens etwa 0,5 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 5,7 und etwa 6,4 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt, und daß das Wolframcarbid eine mittlere Korngröße von 1 bis 6 Mikrometer aufweist. 55
14. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung zwischen etwa 3,2 und etwa 3,8 Gewichtsprozent Tantal, zwischen etwa 1,2 und etwa 1,8 Gewichtsprozent Niob, zwischen etwa 1,7 und etwa 2,3 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 6,2 und etwa 6,4 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt, und daß das Wolframcarbid eine mittlere Korngröße von 1 bis 7 Mikrometer aufweist. 60
15. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung zwischen etwa 1,4 und etwa 2,3 Gewichtsprozent Tantal, zwischen etwa 0,3 und etwa 0,6 Gewichtsprozent Niob, höchstens etwa 0,5 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 11,0 und etwa 12,0 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt, und daß das Wolframcarbid eine mittlere Korngröße von 1 bis 6 65

Mikrometer aufweist.

16. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung höchstens 0,1 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 0,1 Gewichtsprozent Niob, höchstens etwa 0,1 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 9,45 und etwa 10,15 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt.

17. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung zwischen 5,0 und 6,0 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 0,4 Gewichtsprozent Niob, zwischen 1,7 und 2,3 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 5,7 und etwa 6,3 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt.

18. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohzusammensetzung zwischen 4,2 und 5,0 Gewichtsprozent Tantal, zwischen 0,6 und 1,4 Gewichtsprozent Niob, zwischen 3,2 und 3,8 Gewichtsprozent Titan, zwischen etwa 5,8 und etwa 6,2 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt.

19. Beschichtetes Schneidwerkzeug nach Anspruch 18 mit einer Schicht nahe der Umfangsfläche des Substrats, in der Kobalt angereichert ist.

20. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Schneidwerkzeugs, welches die folgenden Schritte umfaßt:

Bereitstellen eines Wolframcarbid-Hartmetallsubstrats mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid; Aufbringen eines inneren Beschichtungsschemas auf das Substrat; und Aufbringen einer Außenschicht aus Titancarbid auf das innere Beschichtungsschema durch chemisches Aufdampfen.

21. Verfahren Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Aufdampfen von Titancarbid bei einer Temperatur von zwischen 900°C und 1050°C durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Aufdampfen von Titancarbid bei einer Temperatur von zwischen etwa 300°C und etwa 850°C durchgeführt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aufbringens des inneren Beschichtungsschemas das Aufbringen einer einzelnen Schicht aus Titancarbonitrid durch chemisches Aufdampfen bei einer Temperatur von etwa 900°C bis etwa 1050°C umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aufbringens des inneren Beschichtungsschemas das Aufbringen einer einzelnen Schicht aus Titancarbonitrid durch chemisches Aufdampfen bei einer Temperatur von zwischen etwa 300°C und etwa 850°C umfaßt.

25. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aufbringens des inneren Beschichtungsschemas das Aufbringen einer Schicht aus Titanitrid durch physikalisches Aufdampfen direkt auf das Substrat und das Aufbringen einer Titancarbonitridschicht auf die durch physikalisches Aufdampfen aufgebrachte Titanitridschicht durch physikalisches Aufdampfen umfaßt.

26. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aufbringens des inneren Beschichtungsschemas das Aufbringen einer Titanaluminiumnitridschicht durch physikalisches Aufdampfen umfaßt.

27. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Beschichtungsschema eine Gesamtdicke von zwischen etwa 2 Mikrometer und etwa 4 Mikrometer aufweist.

28. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus Titancarbid durch physikalisches Aufdampfen in einer Dicke von etwa 1,5 Mikrometer aufgebracht wird.

29. Verfahren zum Fräsen von Gußeisen, welches die folgenden Schritte umfaßt:

Fräsen des Gußeisens bei einer vorbestimmten Geschwindigkeit mit einem Hartmetall-Schneidwerkzeug, das ein Substrat und eine Beschichtung aufweist, wobei das Substrat ein Wolframcarbid-Hartmetall mit einer Rohzusammensetzung von höchstens 7 Gewichtsprozent Tantal, höchstens 3 Gewichtsprozent Niob, höchstens 5 Gewichtsprozent Titan, höchstens 1 Gewichtsprozent Chrom, zwischen etwa 5 und etwa 13 Gewichtsprozent Kobalt, Rest Wolframcarbid umfaßt, wobei die Beschichtung ein inneres Beschichtungsschema umfaßt, das wenigstens eine an das Substrat angrenzende Schicht aufweist, und wobei die Beschichtung ferner eine Außenschicht aufweist, die eine durch chemisches Aufdampfen aufgebrachte Titancarbid-schicht umfaßt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

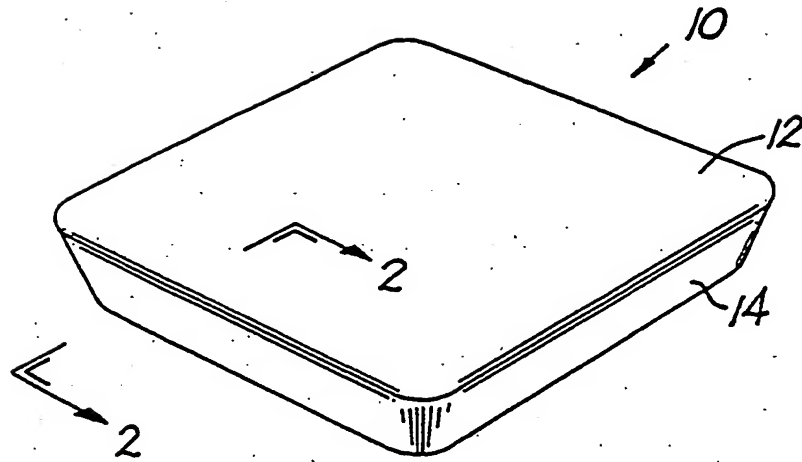


FIG. 1

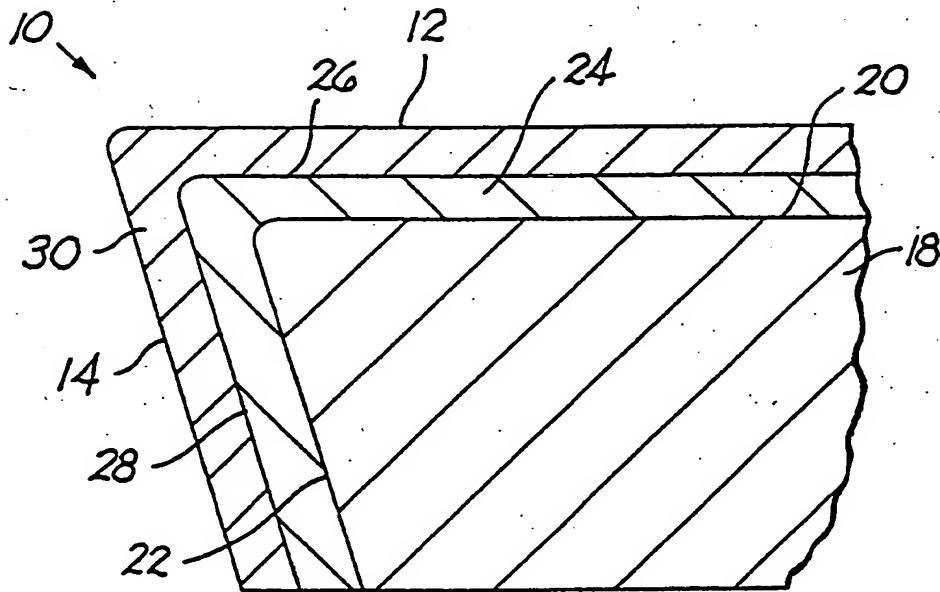


FIG. 2

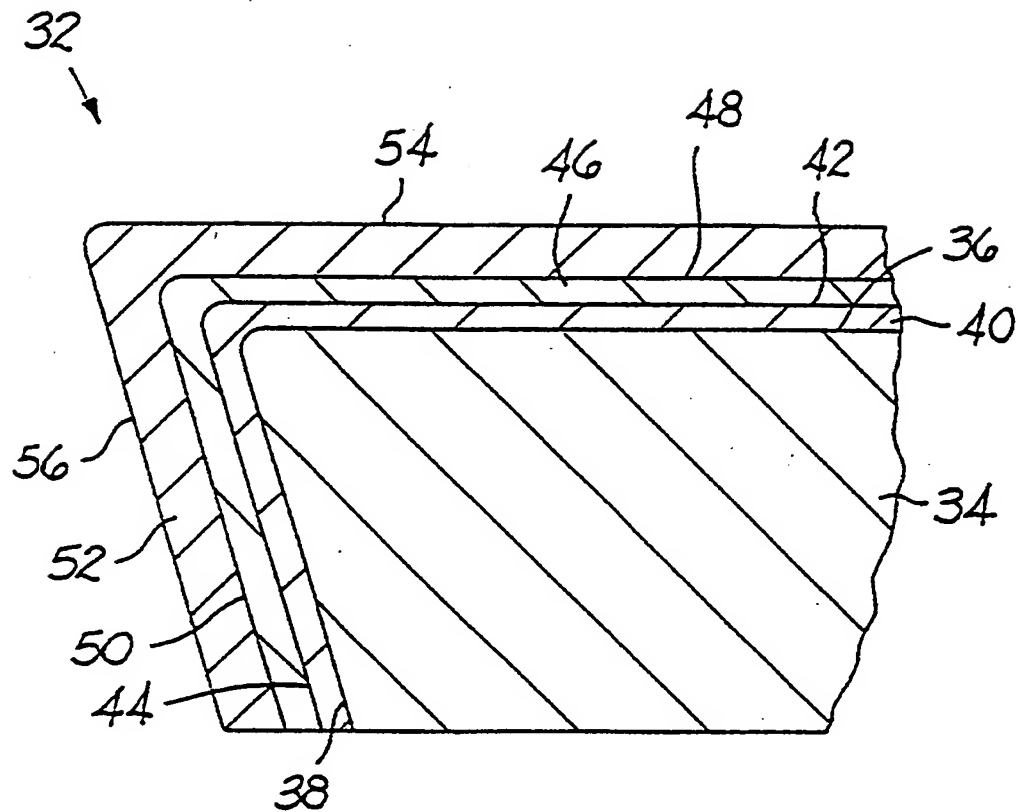


FIG. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)